



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 114381261 A

(43) 申请公布日 2022.04.22

(21) 申请号 202210081505.X

C09K 11/02 (2006.01)

(22) 申请日 2022.01.24

(71) 申请人 齐鲁工业大学

地址 250353 山东省济南市长清区大学路
3501号

(72) 发明人 王子飞 徐彬 贾月涵 沈健
李杰

(74) 专利代理机构 济南圣达知识产权代理有限
公司 37221

代理人 王志坤

(51) Int. Cl.

C09K 11/65 (2006.01)

B82Y 20/00 (2011.01)

B82Y 30/00 (2011.01)

B82Y 40/00 (2011.01)

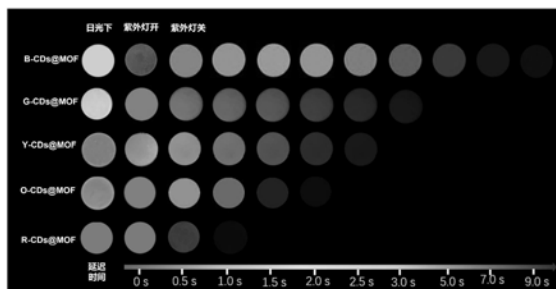
权利要求书2页 说明书6页 附图8页

(54) 发明名称

一种磷光碳点-金属有机框架复合材料及其
制备方法和应用

(57) 摘要

本发明提供了一种磷光碳点-金属有机框架
复合材料及其制备方法及应用。本发明目的在于
提供一种更加适用于防伪技术领域的磷光材料，
需要在室温条件得到肉眼可见的磷光信号。基于
该技术目的，本发明研究提供了一种磷光碳化聚
合物点，所述磷光碳化聚合物点在紫外光激发下
发射波长为450~480nm的荧光发射峰和波长为
520~550nm的磷光峰，且荧光量子产率较高，磷
光寿命超长。本发明的碳化聚合物点在室温空气
环境下受紫外光激发能够发射出明亮的蓝光，且
在紫外光激发后，还能够发射出肉眼可辨、超长
寿命的绿色磷光。该碳化聚合物点材料制备工艺
简单，易于生产，具有简便、快速、无金属、寿命
长、经济有效、低毒等优点。



1. 一种磷光碳点-金属有机框架复合材料,其特征在于,所述磷光碳点-金属有机框架复合材料由不同的碳点与MOFs材料进行复合得到,所述碳点的粒径分布范围为0.6~4.8nm;碳点受紫外光激发时,产生波长为430~520nm的荧光发射峰和波长为470~632nm的磷光峰;

其中,所述不同碳点分别以B-CDs、G-CDs、Y-CDs、O-CDs、R-CDs命名;B-CDs以丙二胺作为碳源前驱体,磷酸和硼酸作为催化剂和交联剂;G-CDs以柠檬酸作为碳源前驱体,柠檬酸氢二胺作为N源前驱体;Y-CDs以柠檬酸作为碳源前驱体,乙二胺作为N源前驱体;O-CDs以柠檬酸作为碳源前驱体,尿素作为N源前驱体;R-CDs以邻苯二胺作为碳源前驱体,尿素作为N源前驱体;

优选的,所述紫外光的波长为320~410nm;更优选的,紫外光的波长为360~400nm。

2. 根据权利要求1所述磷光碳点-金属有机框架复合材料的制备方法,其特征在于,具体步骤为:分别制备不同的碳点;分别将制备的碳点同六水合硝酸锌,对苯二甲酸放置圆底烧瓶中,加入DMF(N,N-二甲基甲酰胺)溶剂,超声溶解,在100℃温度下反应5~8小时,制备得到磷光碳点-金属有机框架复合材料。

3. 根据权利要求2所述磷光碳点-金属有机框架复合材料的制备方法,其特征在于,加入反应溶剂后在高温条件下反应形成0.6~4.8nm尺寸的碳点;优选的,高温条件为160~220℃;优选的,反应时间为5~7小时;优选的,所述制备方法还包括洗涤、干燥所述碳点的步骤;更优选的,所述干燥为冷冻干燥或真空干燥。

4. 根据权利要求2所述磷光碳点-金属有机框架复合材料的制备方法,其特征在于,B-CDs的制作:量取丙二胺,磷酸,硼酸置于反应釜内衬中,加入去离子水超声溶解,将内衬装入反应釜,在180~220℃温度下反应5~7小时,得到淡色碳化聚合物点固体,反复洗涤并干燥后得到B-CDs;优选的,所述丙二胺浓度为99%及以上,丙二胺与磷酸的体积比为3:0.8~1.2,所述磷酸为质量分数不低于85%的浓磷酸溶液。

5. 根据权利要求2所述磷光碳点-金属有机框架复合材料的制备方法,其特征在于,G-CDs的制作:量取柠檬酸,柠檬酸氢二胺置于反应釜内衬中,加入去离子水超声溶解,将内衬装入反应釜,在180~220℃温度下反应5~7小时,得到深棕色碳化聚合物点固体,反复洗涤并干燥后得到G-CDs;优选的,柠檬酸和柠檬酸氢二胺的质量比为:3-4:6-8。

6. 根据权利要求2所述磷光碳点-金属有机框架复合材料的制备方法,其特征在于,Y-CDs的制作:量取柠檬酸,乙二胺置于反应釜内衬中,加入去离子水超声溶解,将内衬装入反应釜,在180~220℃温度下反应5~7小时,得到浅黄色碳化聚合物点固体,反复洗涤并干燥后得到Y-CDs;优选的,柠檬酸和乙二胺的比例为:7-9mg:10-12μL。

7. 根据权利要求2所述磷光碳点-金属有机框架复合材料的制备方法,其特征在于,O-CDs的制作:量取柠檬酸,尿素置于反应釜内衬中,加入去离子水超声溶解,将内衬装入反应釜,在180~220℃温度下反应5~7小时,得到深棕色碳化聚合物点固体,反复洗涤并干燥后得到O-CDs;优选的,柠檬酸和尿素的质量比为:1-2:1-2。

8. 根据权利要求2所述磷光碳点-金属有机框架复合材料的制备方法,其特征在于,R-CDs的制作:量取邻苯二胺,尿素置于反应釜内衬中,加入去离子水超声溶解,将内衬装入反应釜,在180~220℃温度下反应5~7小时,得到深棕色碳化聚合物点固体,反复洗涤并干燥后得到R-CDs;优选的,邻苯二胺和尿素的质量比为:7-9:2-4。

9. 根据权利要求2所述磷光碳点-金属有机框架复合材料的制备方法,其特征在于,所述加热的方式为:在合成CDs的过程中以干燥箱先对盛有混合反应液和高压反应釜进行加热。在合成CDs@MOF复合材料的过程中,以油浴锅对其复合材料进行加热;优选的,CDs、六水合硝酸锌、对苯二甲酸的质量比为:0.1-0.3:50-70:15-18。

10. 根据权利要求1所述磷光碳点-金属有机框架复合材料在光电器件、传感、生物成像以及文件加密与防伪中的应用。

一种磷光碳点-金属有机框架复合材料及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明属于磷光材料及信息加密技术领域,具体涉及一种磷光碳点-金属有机框架复合材料及其制备方法及应用。

背景技术

[0002] 公开该背景技术部分的信息仅仅旨在增加对本发明的总体背景的理解,而不必然被视为承认或以任何形式暗示该信息构成已经成为本领域一般技术人员所公知的现有技术。

[0003] 四维加密材料包括有机室温磷光材料,相比无机室温磷光材料,具有着毒性低、成本低、制备过程简单、光稳定性好等优势,但在合成过程中比较复杂,并且光稳定性不好,而且受环境影响比较大,且碳点磷光颜色主要局限于绿、黄,难以进行拓展。一般状态下,碳点的三重激发态大都通过分子的振动,转动等非辐射跃迁的形式耗散掉,材料难以实现余辉发射。

[0004] 本发明利用主客体的协同作用,MOF作为主体基质材料,CDs作为客体发光材料,来抑制三重态激子的非辐射跃迁,从而减少三重态激子的失活。同时,可以利用MOF的重原子效应,MOF的金属离子 Zn^{2+} 可以有效促进CDs的自旋轨道耦合过程。将不同CDs与MOF材料进行复合,从而实现其宽范围余辉寿命、全色磷光的独特磷光性能。

发明内容

[0005] 为了解决上述技术问题,本发明提供一种更加适用于多重防伪领域的多色及宽范围寿命的磷光复合材料,在室温条件得到肉眼可见的多色磷光信号。本发明提供了一种具有宽范围寿命以及多色的磷光碳点-金属有机框架复合材料,该磷光碳点-金属有机框架复合材料具有简便、快速、宽范围寿命、多色,经济有效、低毒等优点。

[0006] 本发明提供以下技术方案:

[0007] 本发明第一方面,提供一种磷光碳点-金属有机框架复合材料,其由不同的碳点与金属有机框架材料进行复合得到,其中所述碳点的粒径分布范围为 $0.6\sim 4.8\text{nm}$;所述碳点受紫外光激发时,产生波长为 $430\sim 520\text{nm}$ 的荧光发射峰和波长为 $470\sim 632\text{nm}$ 的磷光峰。

[0008] 其中,不同的碳点分别以B-CDs、G-CDs、Y-CDs、O-CDs、R-CDs命名;B-CDs以丙二胺作为碳源前驱体,磷酸和硼酸作为催化剂和交联剂;G-CDs以柠檬酸作为碳源前驱体,柠檬酸氢二胺作为N源前驱体;Y-CDs以柠檬酸作为碳源前驱体,乙二胺作为N源前驱体;O-CDs以柠檬酸作为碳源前驱体,尿素作为N源前驱体;R-CDs以邻苯二胺作为碳源前驱体,尿素作为N源前驱体。

[0009] 本发明提供的多色及宽寿命的磷光碳点-金属有机框架复合材料,在紫外光激发下发射波长为 $430\sim 520\text{nm}$ 的荧光发射峰和波长为 $470\sim 632\text{nm}$ 的磷光峰,磷光衰减寿命最高可达 1.1s ,实现了不同颜色的磷光寿命由 $67\text{ms}\sim 1.1\text{s}$ 的可调谐调控,颜色由磷光肉眼可分辨时间从 0.5s 的红色到 9s 的蓝色的,这意味着本发明提供的磷光碳点-金属有机框架复合材

料是一种在接收紫外光激发后能够产生余晖的材料。并且该材料能够在室温空气环境下受紫外光激发能够发射出不同程度的蓝光和绿光,且在紫外光激发后,还能够发射出肉眼可辨、宽范围寿命的蓝色、绿色、黄色、橙色、红色磷光。基于该材料的上述特性,所述磷光碳点-金属有机框架复合材料在光电器件、有机物测定、生物成像及防伪加密领域都具有良好的应用前景。

[0010] 本发明第二方面,还提供所述磷光碳点-金属有机框架复合材料的制备方法,所述制备方法包括如下步骤:分别制备五种不同种类的碳点材料;制备磷光碳点-金属有机框架复合材料。

[0011] 其中,所制备的五种不同种类的碳点材料分别以B-CDs、G-CDs、Y-CDs、O-CDs、R-CDs命名;B-CDs以丙二胺作为碳源前驱体,磷酸和硼酸作为催化剂和交联剂;G-CDs以柠檬酸作为碳源前驱体,柠檬酸氢二胺作为N源前驱体;Y-CDs以柠檬酸作为碳源前驱体,乙二胺作为N源前驱体;O-CDs以柠檬酸作为碳源前驱体,尿素作为N源前驱体;R-CDs以邻苯二胺作为碳源前驱体,尿素作为N源前驱体;加入反应溶剂后在高温条件下反应形成0.6~4.8nm尺寸的CDs,即所述的碳点。

[0012] 所制的MOFs以六水合硝酸锌,对苯二甲酸作为前驱体,在N,N-二甲基甲酰胺有机溶剂中合成。

[0013] 磷光碳点-金属有机框架复合材料的制备:将合成的CDs (2mg)同六水合硝酸锌,对苯二甲酸放置圆底烧瓶中,加入DMF (N,N-二甲基甲酰胺) 溶剂,超声溶解,在100℃温度下反应5~8小时。

[0014] 如更换前驱体,则会CDs及MOF结构的产生,进而降低磷光衰减寿命及在室温中的磷光颜色。

[0015] 本发明提供的宽范围寿命及多色磷光碳点-金属有机框架复合材料,在紫外灯下,能够发射出不同程度的蓝光和绿光,且在紫外光激发后,还能够发射出肉眼可辨、宽范围寿命的蓝色、绿色、黄色、橙色及红色磷光。

[0016] 本发明第三方面,提供第一方面所述磷光碳点-金属有机框架复合材料在光电器件、传感、生物成像以及文件加密与防伪中的应用。

[0017] 本发明的有益效果是:

[0018] 1. 本发明提供的宽范围寿命且多色的磷光碳点-金属有机框架复合材料在紫外光激发时,在紫外灯下,能够发射出不同程度的蓝光和绿光,且在紫外光激发后,还能够发射出肉眼可辨、宽范围寿命的蓝色、绿色、黄色、橙色、红色磷光。磷光肉眼可见可从0.5到9s,实现了由多色到宽范围寿命的有效调控,超过现有的余晖材料。

[0019] 2. 本发明的宽范围寿命及多色磷光碳点-金属有机框架复合材料,其制备工艺简单快速、操作方便、产率高;其制备工艺汇总不需要复杂且昂贵的设备,成本较低,并且在制备的过程中不产生其他有害的物质,易于实现工业化的生产。

附图说明

[0020] 构成本发明的一部分的说明书附图用来提供对本发明的进一步理解,本发明的示意性实施例及其说明用于解释本发明,并不构成对本发明的不当限定。图1为实施例1所制备的多个磷光复合材料的日光,荧光及磷光衰减照片;

- [0021] 图2为实施例1所制备的多个磷光复合材料的365nm波长激发下的磷光光谱图；
- [0022] 图3为实施例1所制备的多个磷光复合材料的365nm波长激发下的荧光光谱图；
- [0023] 图4为实施例1所制备的多个磷光复合材料的荧光寿命曲线；
- [0024] 图5为实施例1所制备的多个磷光复合材料的磷光寿命曲线；
- [0025] 图6为实施例1所制备的多个磷光复合材料的CIE1931色坐标位置；
- [0026] 图7为实施例1所制备的多个磷光复合材料的磷光寿命拟合曲线；
- [0027] 图8为实施例1所制备的多个磷光复合材料的荧光、磷光稳定性；
- [0028] 图9为实施例1所制备的多个磷光复合材料的紫外-可见光吸收光谱图；
- [0029] 图10为实施例1所制备的多个磷光复合材料的归一化的荧光、磷光激发发射光谱；
- [0030] 图11为实施例1所制备的多个磷光复合材料的红外光谱图；
- [0031] 图12为实施例1所制备的多个磷光复合材料得X射线电子能谱的全谱图；
- [0032] 图13为实施例1所制备的多个磷光复合材料的XRD谱图；
- [0033] 图14为实施例1所制备的蓝色磷光复合材料的SEM元素Mapping；
- [0034] 图15为实施例1所制备多个磷光复合材料“花”样式的图案的荧光和磷光图；
- [0035] 图16为实施例1所制备的数字字样的图案的荧光和磷光图。

具体实施方式

[0036] 应该指出,以下详细说明都是例示性的,旨在对本发明提供进一步的说明。除非另有指明,本文使用的所有技术和科学术语具有与本发明所属技术领域的普通技术人员通常理解相同含义。

[0037] 需要注意的是,这里所使用的术语仅是为了描述具体实施方式,而非意图限制根据本发明的示例性实施方式。如在这里所使用的,除非上下文另外明确指出,否则单数形式也意图包括复数形式,此外,还应当理解的是,当在本说明书中使用术语“包含”和/或“包括”时,其指明存在特征、步骤、操作、器件、组件和/或它们的组合。

[0038] 正如背景技术所介绍的,鉴于现有磷光材料存在颜色单一、毒性强、寿命可协调性极小等不足,为了解决如上的技术问题,本发明提出了一种多色且宽范围寿命磷光碳点-金属有机框架复合材料及制备方法和应用。

[0039] 本发明第一方面,提供一种磷光碳点-金属有机框架复合材料,将五种不同碳点与MOFs材料进行复合,所述的五种不同种类CDs粒径分布范围为0.6~4.8nm;其五种复合材料受紫外光激发时,产生波长为430~520nm的荧光发射峰和波长为470~632nm的磷光峰。

[0040] 其中,五种碳点分别以B-CDs、G-CDs、Y-CDs、O-CDs、R-CDs命名;B-CDs以丙二胺作为碳源前驱体,磷酸和硼酸作为催化剂和交联剂;G-CDs以柠檬酸作为碳源前驱体,柠檬酸氢二胺作为N源前驱体;Y-CDs以柠檬酸作为碳源前驱体,乙二胺作为N源前驱体;O-CDs以柠檬酸作为碳源前驱体,尿素作为N源前驱体;R-CDs以邻苯二胺作为碳源前驱体,尿素作为N源前驱体。

[0041] 优选的,所述紫外光的波长为320~410nm。当紫外光的波长为360~400nm时,其量子产率较高。

[0042] 本发明第二方面,还提供所述磷光碳点-金属有机框架复合材料的制备方法,其制备方法包括如下步骤:其中B-CDs以丙二胺作为碳源前驱体,磷酸和硼酸作为催化剂和交联

剂,G-CDs以柠檬酸作为碳源前驱体,柠檬酸氢二胺作为N源前驱体。Y-CDs以柠檬酸作为碳源前驱体,乙二胺作为N源前驱体。O-CDs以柠檬酸作为碳源前驱体,尿素作为N源前驱体。R-CDs以邻苯二胺作为碳源前驱体,尿素作为N源前驱体。加入反应溶剂后在高温条件下反应形成0.6~4.8nm尺寸的CDs,即所述的碳点。将合成的CDs同六水合硝酸锌,对苯二甲酸放置圆底烧瓶中,加入DMF(N,N-二甲基甲酰胺)溶剂,超声溶解,在100℃温度下反应5~8小时。

[0043] 优选的,所述合成CDs的高温条件为160~220℃。

[0044] 若温度过高,则碳化严重,磷光较弱;若温度过低,原料碳化困难,碳点产率偏低。

[0045] 优选的,所述碳点合成的反应时间为5~7小时。

[0046] 优选的,所述制备方法还包括洗涤、干燥所述碳点的步骤。

[0047] 进一步优选的,所述制备方法具体步骤如下:

[0048] B-CDs的制作:量取丙二胺,磷酸,硼酸置于反应釜内衬中,加入去离子水超声溶解,将内衬装入反应釜,在180~220℃温度下反应5~7小时,得到淡色碳化聚合物点固体,反复洗涤并干燥后得到B-CDs。

[0049] 优选的,所述丙二胺浓度为99%及以上。

[0050] 优选的,丙二胺与磷酸的体积比为3:0.8~1.2。

[0051] 优选的,所述硼酸浓度为99%及以上。

[0052] 优选的,丙二胺与硼酸的摩尔比为1~3.2。

[0053] 优选的,所述磷酸为质量分数不低于85%的浓磷酸溶液。

[0054] 该实施方式的一种或多种实施例中,浓磷酸的体积与碳源前驱体的体积比为1:3,硼酸与碳源前驱体的摩尔比为2~3.2。

[0055] 由于市售中的浓磷酸一般为质量分数为85%的磷酸溶液,为了简化实验步骤,因而本公开的实施例中一般采用浓度为85wt%的磷酸。

[0056] 在一些实施例中,磷酸、丙二胺和硼酸的用量分别为:0.4mL、0.8mL、1.5g。

[0057] G-CDs的制作:取柠檬酸和柠檬酸氢二胺置于反应釜内衬中,加入去离子水超声溶解,将内衬装入反应釜,在180~220℃温度下反应5~7小时,得到深棕色碳化聚合物点固体,反复洗涤并干燥后得到G-CDs。

[0058] 优选的,柠檬酸和柠檬酸氢二胺的质量比为:3-4:6-8。

[0059] 在一些实施例中,柠檬酸和柠檬酸氢二胺的用量为:0.62g、1.44g。

[0060] Y-CDs的制作:取柠檬酸和乙二胺置于反应釜内衬中,加入去离子水超声溶解,将内衬装入反应釜,在180~220℃温度下反应5~7小时,得到浅黄色碳化聚合物点固体,反复洗涤并干燥后得到Y-CDs。

[0061] 优选的,柠檬酸和乙二胺的比例为:7-9mg:10-12μL。

[0062] 在一些实施例中,柠檬酸和乙二胺的用量为0.84g、1080μL。

[0063] O-CDs的制作:取柠檬酸和尿素置于反应釜内衬中,加入去离子水超声溶解,将内衬装入反应釜,在180~220℃温度下反应5~7小时,得到深棕色碳化聚合物点固体,反复洗涤并干燥后得到O-CDs。

[0064] 优选的,柠檬酸和尿素的质量比为:1-2:1-2。

[0065] 在一些实施例中,柠檬酸和尿素的用量为0.2g、0.2g。

[0066] R-CDs的制作:量取0.83g邻苯二胺和0.34g尿素置于反应釜内衬中,加入去离子水

超声溶解,将内衬装入反应釜,在180~220℃温度下反应5~7小时,得到深棕色碳化聚合物点固体,反复洗涤并干燥后得到R-CDs。

[0067] 优选的,邻苯二胺和尿素的质量比为:7-9:2-4。

[0068] 在一些实施例中,邻苯二胺和尿素的用量为0.83g、0.34g。

[0069] CDs@MOF材料的合成:将合成的CDs同六水合硝酸锌,对苯二甲酸放置圆底烧瓶中,加入DMF (N,N-二甲基甲酰胺) 溶剂,超声溶解,在100℃温度下反应5~8小时。所得样品反复用DMF离心,收集样品干燥。得到CDs@MOF材料的固体。

[0070] 优选的,CDs、六水合硝酸锌、对苯二甲酸的质量比为:0.1-0.3:50-70:15-18。

[0071] 在一些实施例中,CDs、六水合硝酸锌、对苯二甲酸的用量为2mg、595mg、166mg。

[0072] 该实施方式的一种或多种实施例中,五种碳源前驱体与水的体积比都为3:20。

[0073] 该实施方式的一种或多种实施例中,制备方法分为两步,第一步反应5-7小时,第二步反应6小时。

[0074] 该实施方式中加热的方式为:在合成CDs的过程中以干燥箱先对盛有混合反应液和高压反应釜进行加热。在合成CDs@MOF复合材料的过程中,以油浴锅对其复合材料进行加热。

[0075] 该实施方式的一种或多种实施例中,在合成CDs@MOF复合材料的过程中,将反应物溶液进行充分的超声处理,使反应物溶液均匀,同时将MOF的前驱体对苯二甲酸,六水合硝酸锌在DMF溶液中充分溶解,同时,将CDs在溶液中分散均匀,获得的效果越好。

[0076] 为了将获得的碳化聚合物点干燥,该系列实施例中,将获得的产物进行冷冻干燥或真空干燥。

[0077] 为了将获得的磷光复合材料干燥,该系列实施例中,将获得的产物进行真空干燥。

[0078] 本发明第三方面,提供第一方面所述磷光碳点-金属有机框架复合材料在光电器件、传感、生物成像以及文件加密与防伪中的应用。

[0079] 为了使得本领域技术人员能够更加清楚地了解本发明的技术方案,以下将结合具体的实施例与对比比例详细说明本发明的技术方案,以下实施例中所述试剂均为市售产品。

[0080] 实施例1、多色且宽范围寿命磷光碳点-金属有机框架复合材料的制备

[0081] B-CDs的制备:量取0.4mL的磷酸,0.8mL的丙二胺及1.5g的硼酸,将称量的样品加入50mL的聚四氟乙烯内衬,加入20mL去离子水超声搅拌溶解。将内衬装入反应釜,使用干燥箱200℃加热6小时,反应完成后,反应釜自然冷却至室温,打开反应釜取出内衬,然后,用去离子水反复洗涤三次,再通过冷冻干燥得到碳化聚合物点固体。

[0082] G-CDs的制备:量取0.62g的柠檬酸和1.44g的柠檬酸氢二胺,将称取的药品加入50mL的聚四氟乙烯内衬,加入20mL去离子水超声搅拌溶解。将内衬装入反应釜,使用干燥箱200℃加热6小时,反应完成后,反应釜自然冷却至室温,打开反应釜取出内衬,然后,用去离子水反复洗涤三次,再通过冷冻干燥得到碳化聚合物点固体。

[0083] Y-CDs的制备:量取0.84g柠檬酸和1080u1的乙二胺,将称取的药品加入50mL的聚四氟乙烯内衬,加入20mL去离子水超声搅拌溶解。将内衬装入反应釜,使用干燥箱200℃加热6小时,反应完成后,反应釜自然冷却至室温,打开反应釜取出内衬,然后,用去离子水反复洗涤三次,再通过冷冻干燥得到碳化聚合物点固体。

[0084] O-CDs的制备:量取0.2g柠檬酸和0.2g尿素,将称取的药品加入50mL的聚四氟乙

内衬,加入20mL去离子水超声搅拌溶解。将内衬装入反应釜,使用干燥箱200℃加热6小时,反应完成后,反应釜自然冷却至室温,打开反应釜取出内衬,然后,用去离子水反复洗涤三次,再通过冷冻干燥得到碳化聚合物点固体。

[0085] R-CDs的制备:量取0.83g邻苯二胺和0.34g尿素,将称取的药品加入50mL的聚四氟乙烯内衬,加入20mL去离子水超声搅拌溶解。将内衬装入反应釜,使用干燥箱180℃加热6小时,反应完成后,反应釜自然冷却至室温,打开反应釜取出内衬,然后,用去离子水反复洗涤三次,再通过冷冻干燥得到碳化聚合物点固体。

[0086] 磷光碳点-金属有机框架复合材料的制备:将合成的CDs (2mg)同六水合硝酸锌(595mg),对苯二甲酸(166mg)放置圆底烧瓶中,加入DMF(10ml)溶剂,超声溶解,在100℃温度下反应6小时。当温度自然冷却至室温,离心将上清液去除,用DMF洗涤6-9次收集样品烘干。得到磷光碳点-金属有机框架复合材料的固体。

[0087] 该实施例制备的多个磷光复合材料固体在紫外灯(365nm)下发出不同程度的蓝色-绿色荧光,当紫外灯关闭后,显示出由肉眼可辨的蓝色、绿色、黄色、橙色、红色的由84-1064ms宽范围寿命的磷光。如图1所示。其5个样品的荧光发射光谱范围在440-520nm,其磷光发射范围在470-632nm,如图2所示。其5个样品在低温下(77K)的荧光和磷光图谱,如图3所示。磷光复合材料的荧光衰减寿命最高可达1.29ns如图4所示。磷光复合材料的磷光衰减寿命由84ms-1064.28ms,如图5所示。多个磷光复合材料的发射波长在CIE1971色坐标对应的位置,如图6所示。磷光复合材料磷光衰减寿命的拟合曲线,如图7所示。磷光复合材料在10h内测其荧光强度及磷光强度的稳定性,表明其稳定性相对较好,如图8所示。紫外-可见光吸收光谱在360nm处有一个最佳吸收峰,如图9所示。紫外-可见光吸收光谱在360nm处有一个最佳吸收峰,如图10所示。红外光谱和X射线光电子能谱结果表明磷光复合材料主要由C,H,O,N,P,B,Zn七种元素组成,且含有C-C键、C-O键、C-N键、P=O键、P-O键,Zn-O,B-O如图11~12所示。CDs的X射线衍射图谱在21-24°处有一个宽峰,表明是碳材料,其复合材料的X射线衍射图谱表明碳材料的引入并没有破坏MOF结构,如图13所示。选用B-CDs@MOF材料进行SEM的元素Mapping,表明其复合材料由C,H,O,N,P,B,Zn七种元素组成,CDs成功与MOF材料进行复合,如图14所示。将5种材料的固体粉末均匀撒在花的模板上,用紫外灯照射,显示不同程度的蓝光-绿光。当紫外灯关闭时,一朵“花”显示出由五种磷光颜色构成,如图15所示。将5种材料的固体粉末均匀撒在“8”的模板上,用紫外灯照射,显示不同程度的蓝光-绿光。当紫外灯关闭时,五个“8”显示出由五种磷光颜色构成。由于其磷光寿命不同,通过程序加密,在0.5s可以加载出“齐鲁工业大学”的网站,在1s出可以加密出茶的视频的三维加密。在0-2s内可以加载出“Full-Color and Wide-Range Lifetime Tunable Room Temperature Phosphorescent Carbon Dots-in-MOF for 4D Coding Applications”的四维加密,如图16显示。

[0088] 以上所述仅为本申请的优选实施例而已,并不用于限制本申请,对于本领域的技术人员来说,本申请可以有各种更改和变化。凡在本申请的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本申请的保护范围之内。

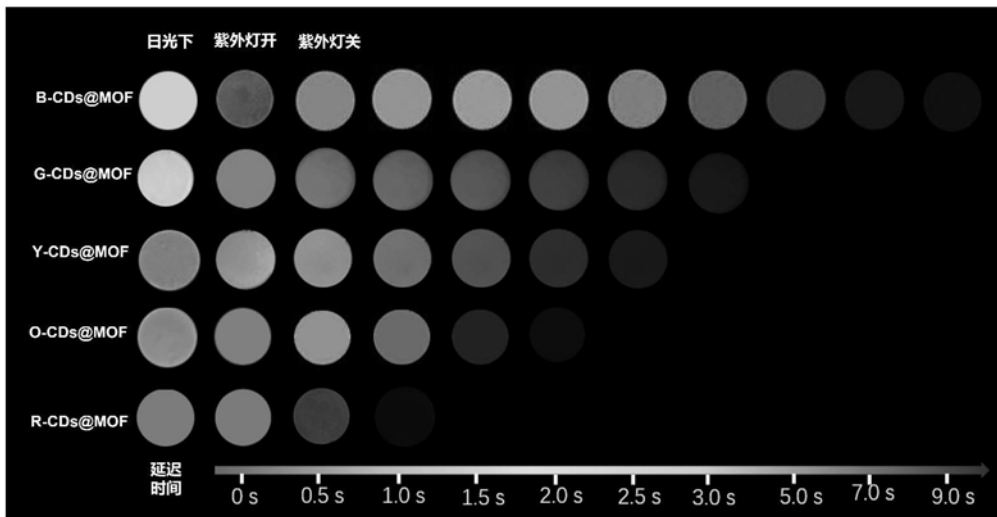


图1

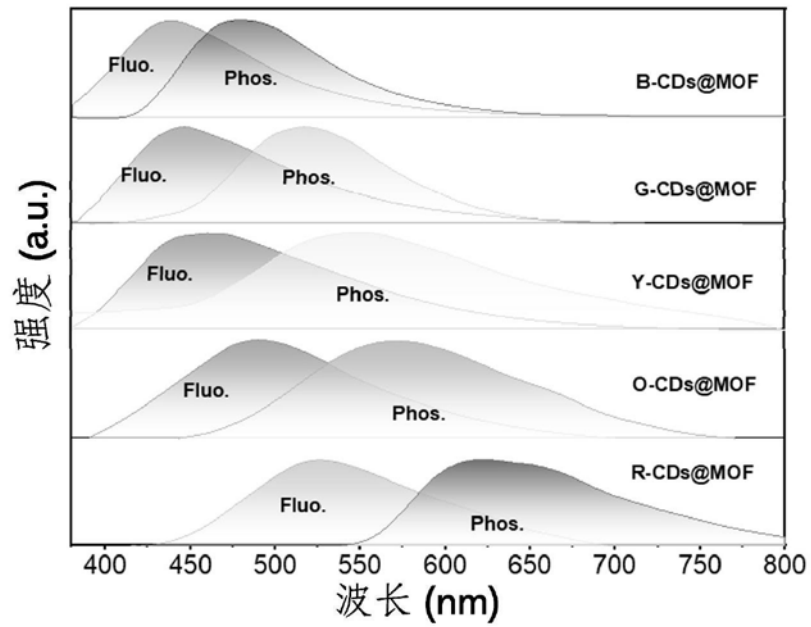


图2

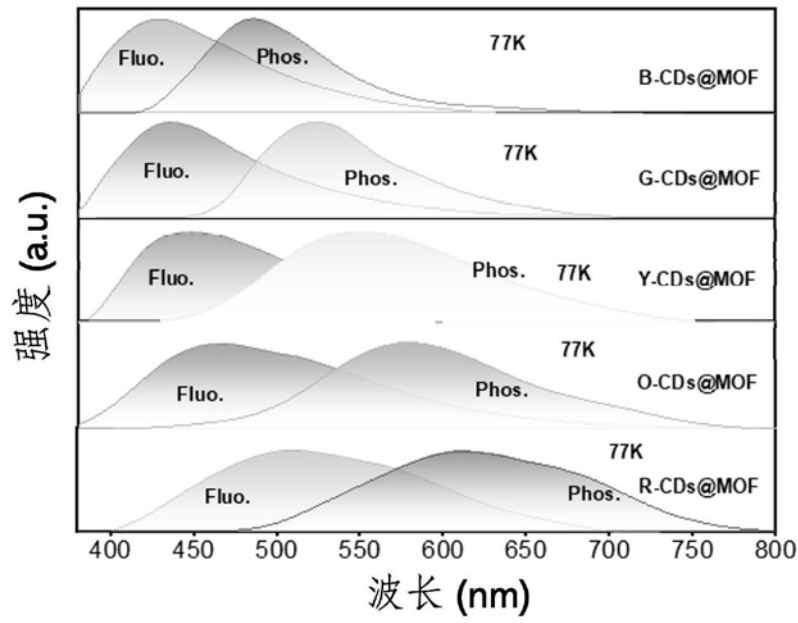


图3

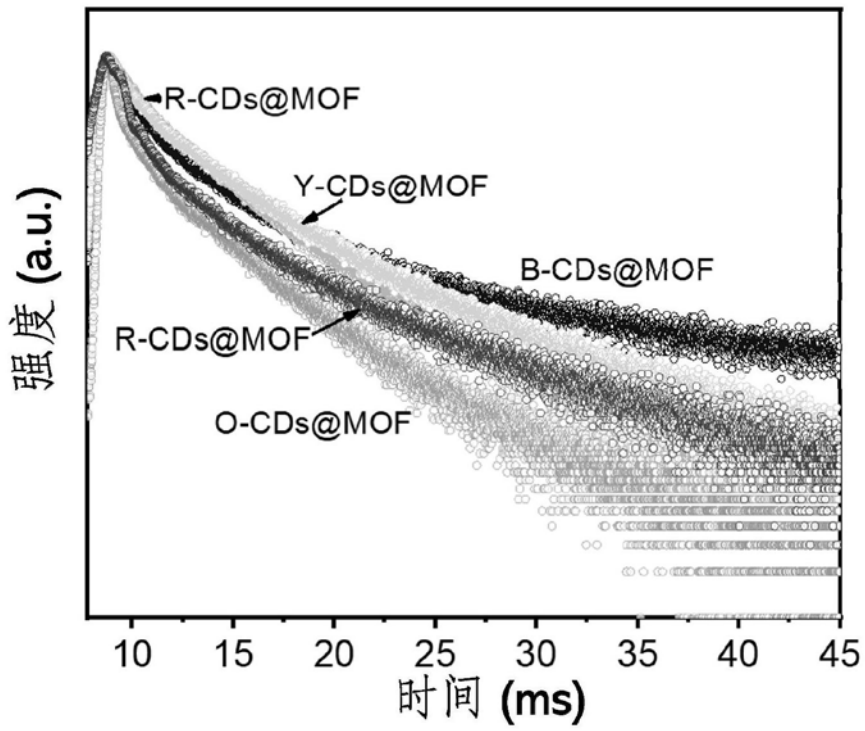


图4

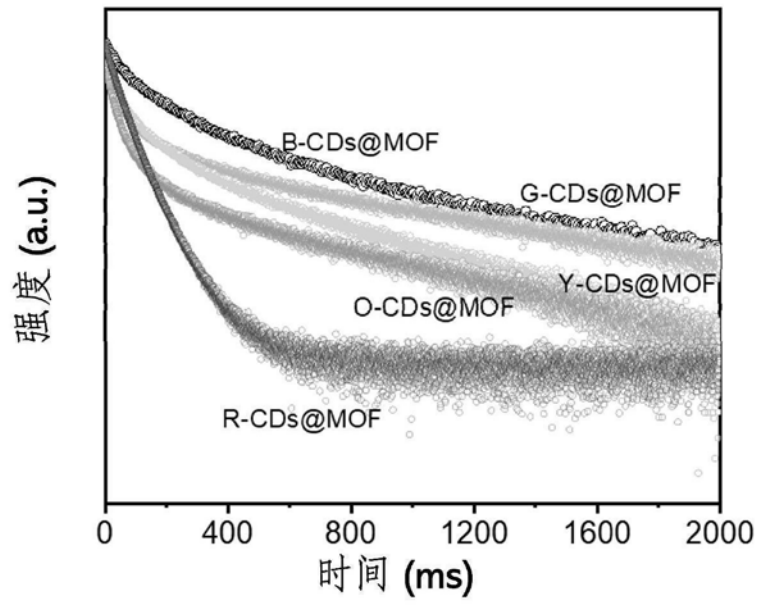


图5

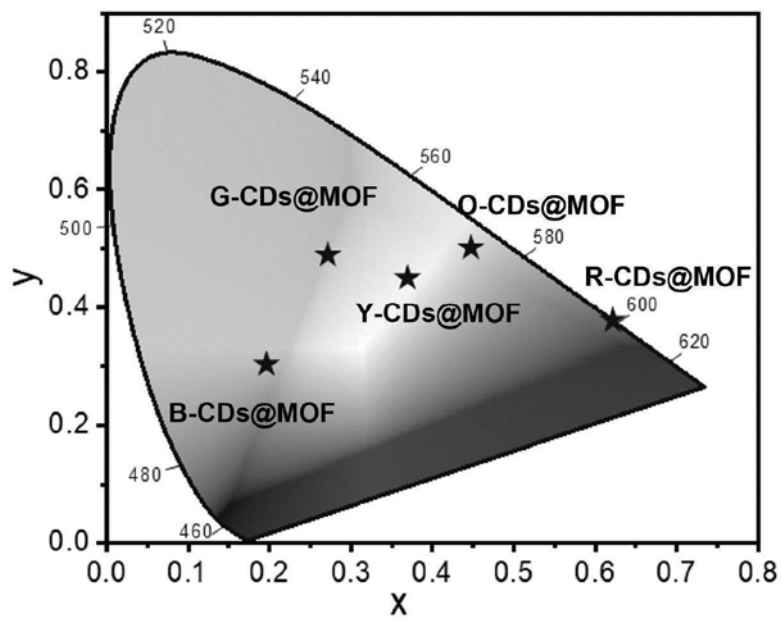


图6

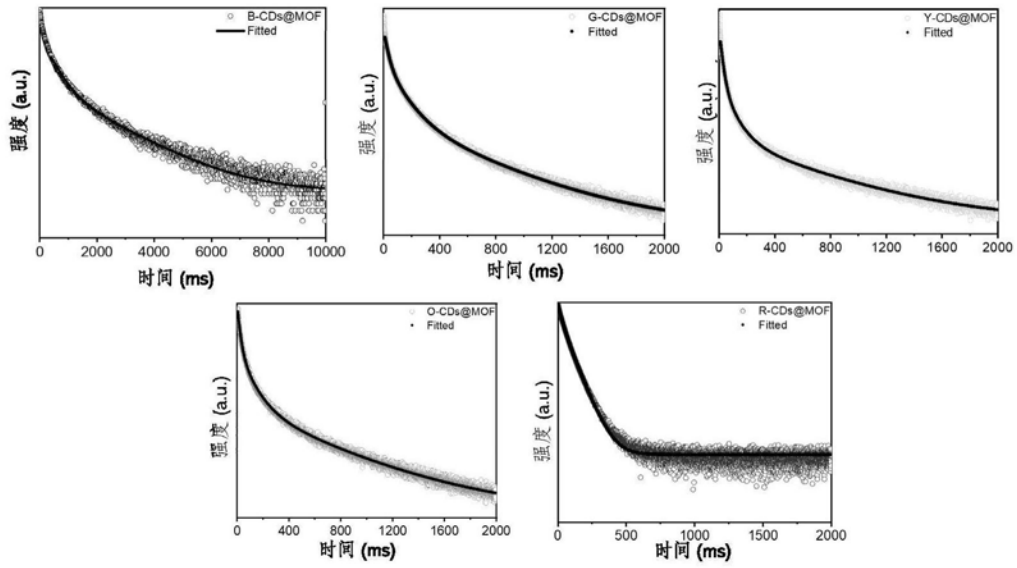


图7

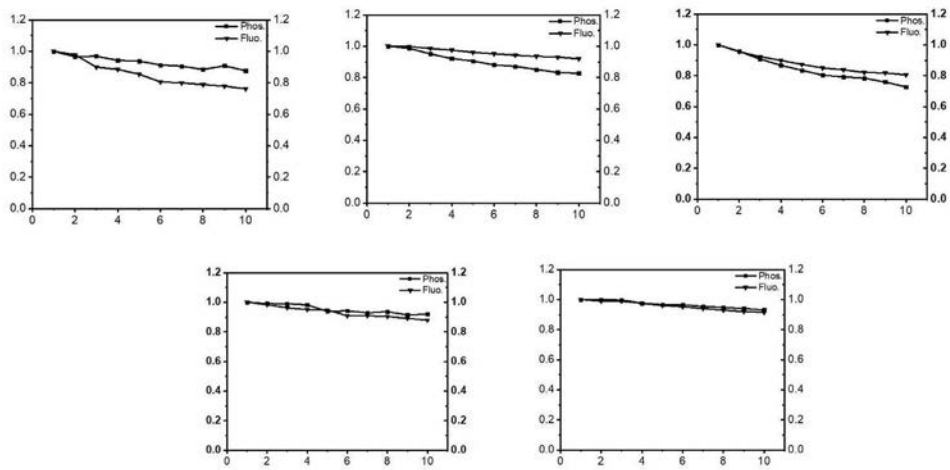


图8

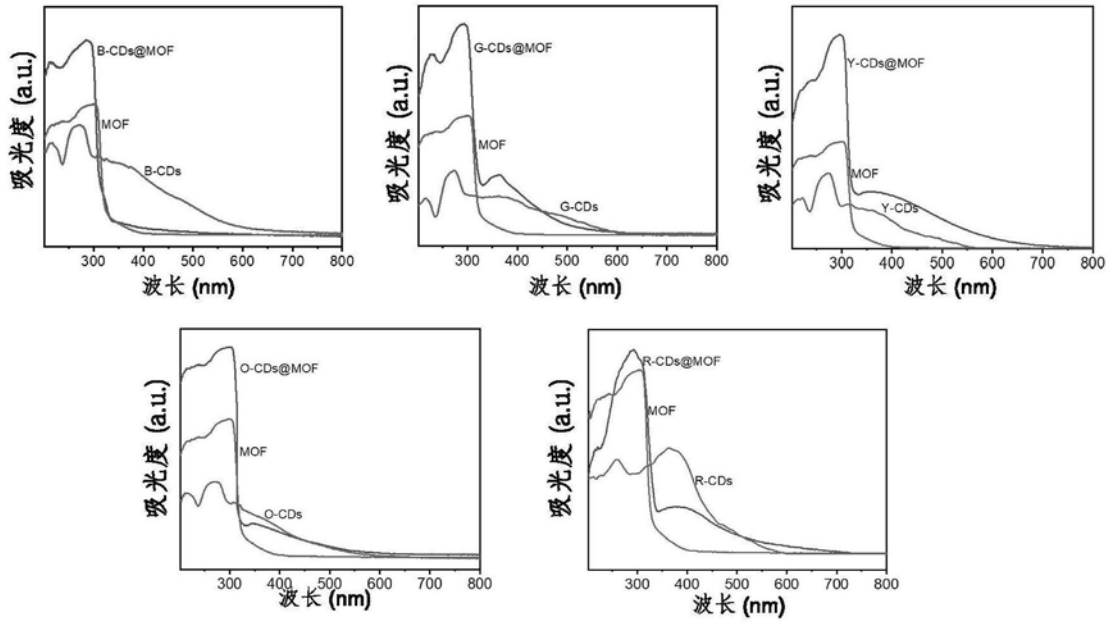


图9

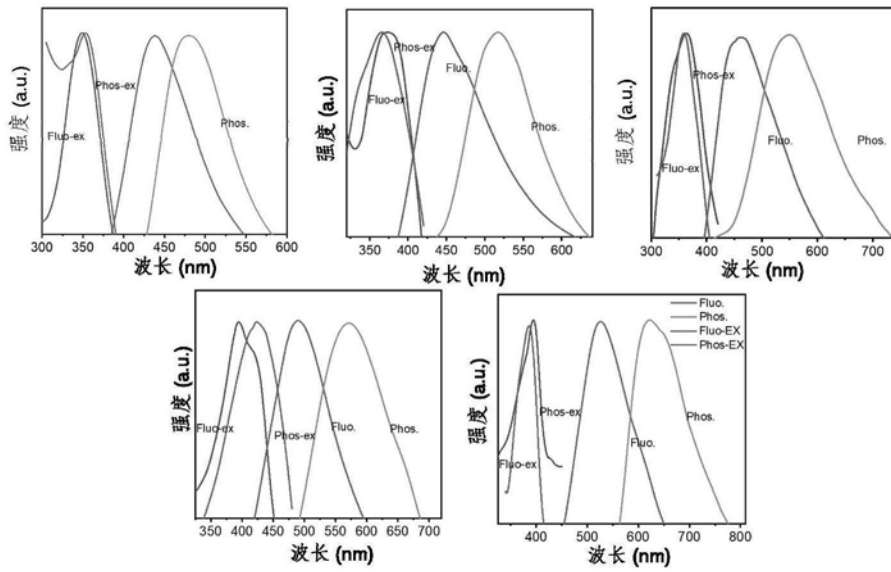


图10

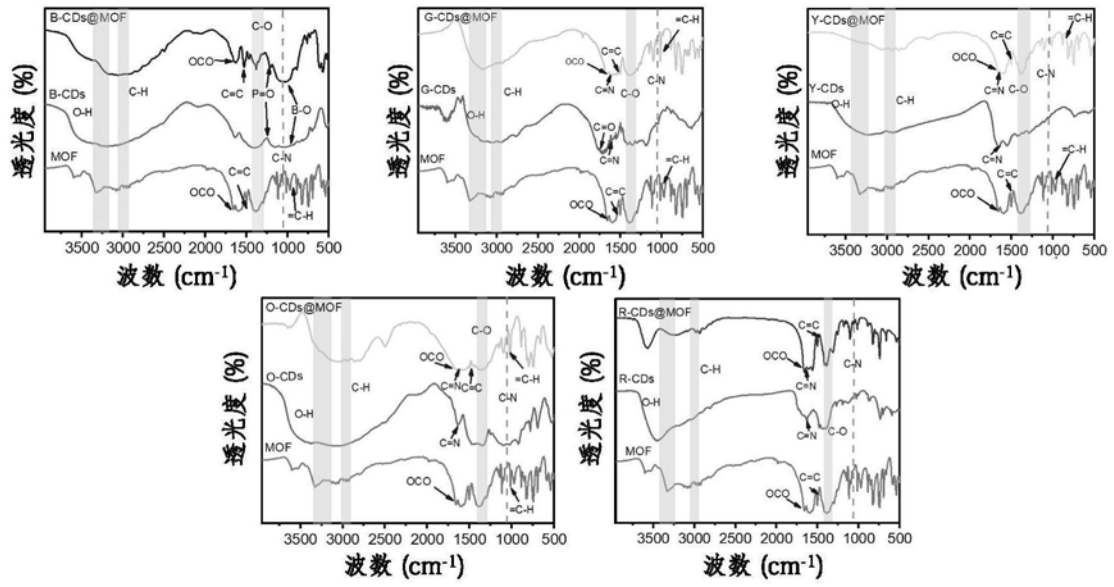


图11

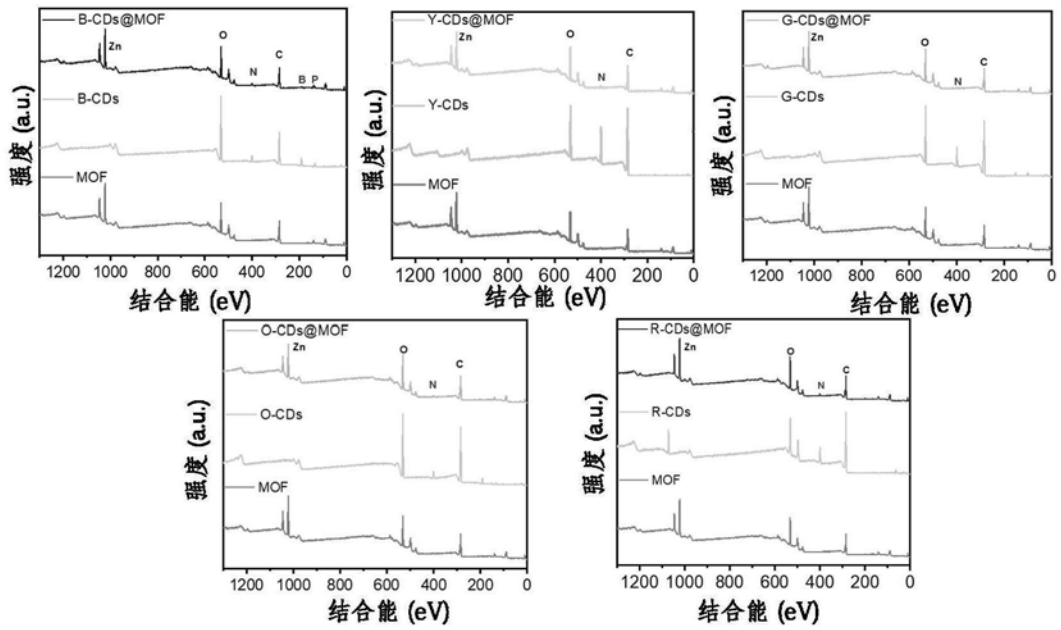


图12

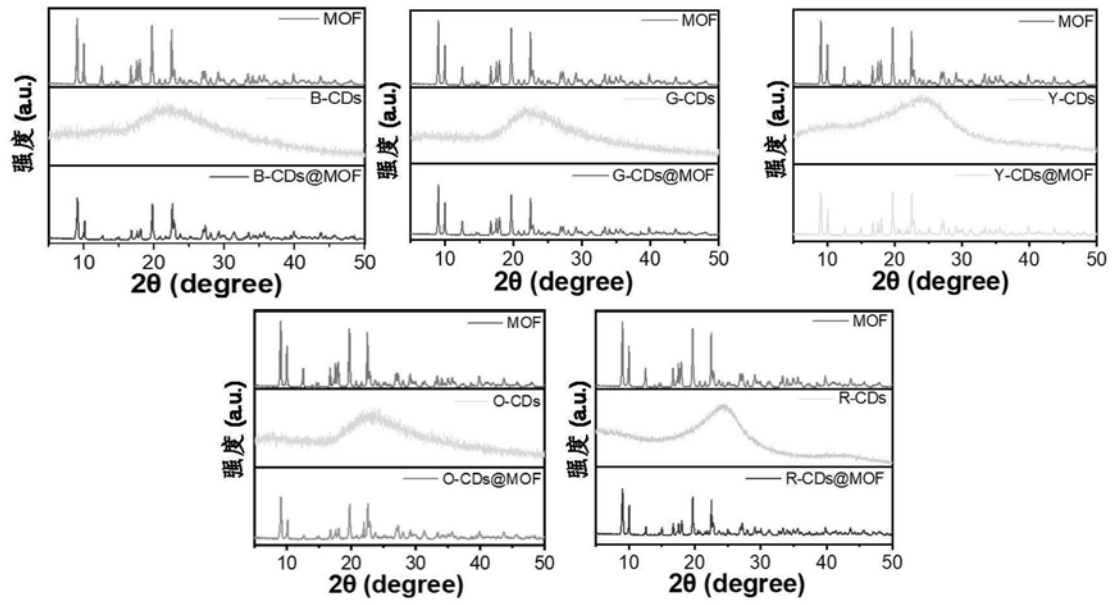


图13

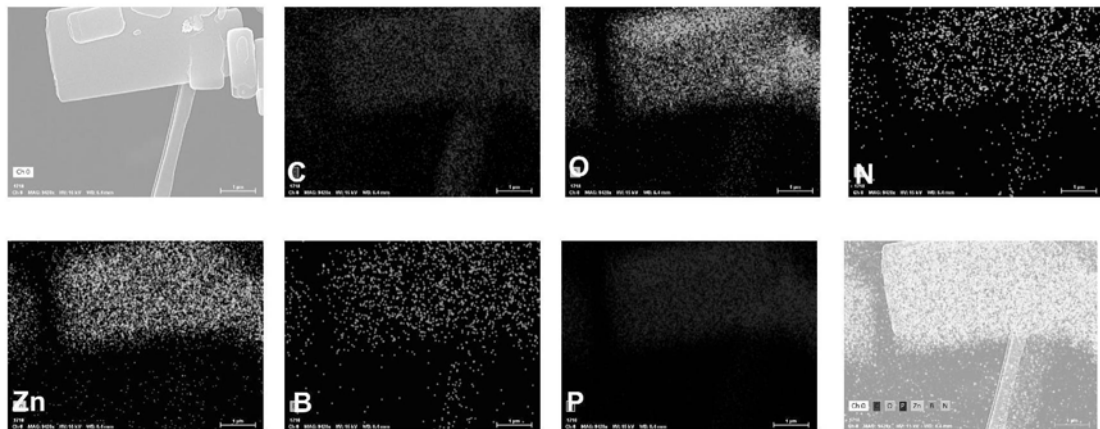


图14

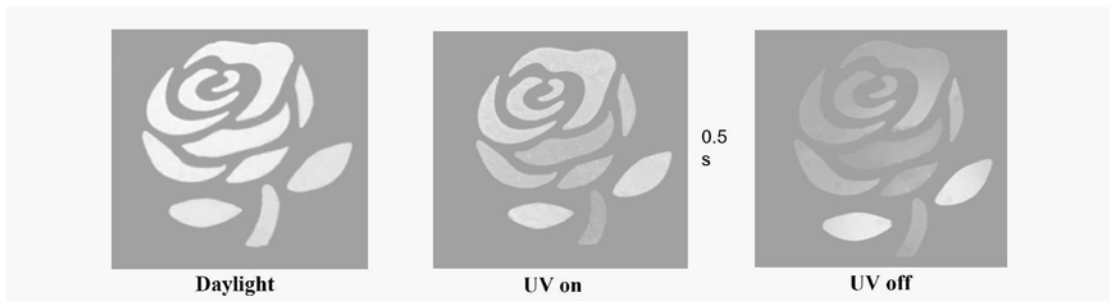


图15

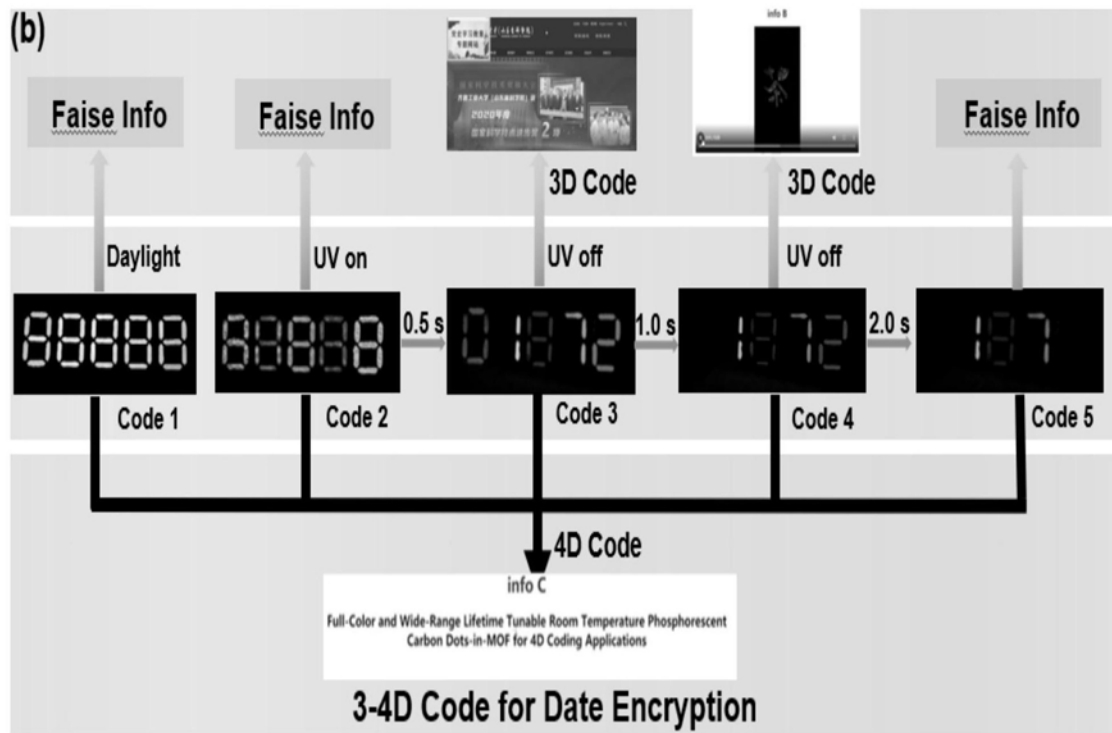


图16