

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>7</sup>

C09K 9/02

## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01138657.6

[43]公开日 2002年7月10日

[11]公开号 CN 1357595A

[22]申请日 2001.12.29 [21]申请号 01138657.6

[71]申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街159号

[72]发明人 张洪杰 杨魁跃

段志邦 倪嘉缙

权利要求书2页 说明书6页 附图页数0页

[54]发明名称 稀土铈有机配合物荧光材料及制备方法和应用

[57]摘要

本发明公开了一种稀土有机配合物荧光材料及制备方法和应用。本发明选择对稀土离子铈能量传递效率高的有机胺氯化甲基三脂肪胺和 $\beta$ 二酮二苯甲酰甲烷为配体,使稀土有机配合物中 $\beta$ 二酮的含量低于40%。使用通常的有机合成方法,得到高效率、高亮度、稳定性好、使用寿命长、发红光的稀土有机荧光配合物。本发明的固体粉末加在固体或流动材料中使用可做为显示或作为特殊标志材料。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

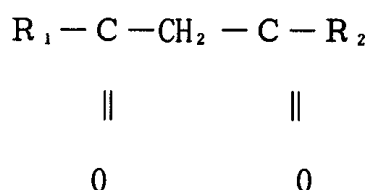
知识产权出版社出版

## 权 利 要 求 书

---

1、一种稀土铈有机配合物荧光材料，激发光谱为 200-450nm，发射波长为 613nm，其通式为：EuL<sub>x</sub>N<sub>y</sub>；

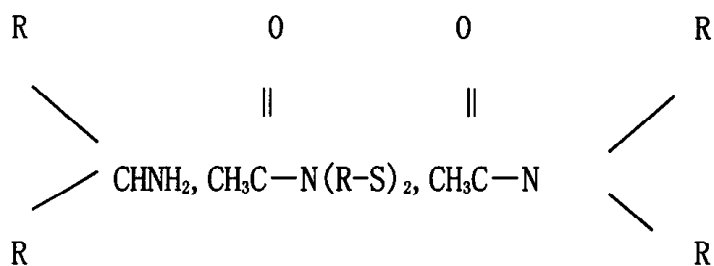
其中，L:代表如下的β-二酮配体



式中 R<sub>1</sub>和 R<sub>2</sub>可以相同也可以不同，它们各自可以是烷基，一元或多元氟取代的烷基，苯基、一元或多元取代的苯基，呋喃基或噻吩基。



N: 代表有机胺 RN, R<sub>n</sub>NC1,



其中 R=C<sub>7</sub>-C<sub>30</sub>；

X 和 Y 的变化范围为 1-4，即 X=1, Y=4; X=2, Y=3; X=3, Y=2; X=4, Y=1。

2、如权利要求 1 所述的稀土铈有机配合物荧光材料，其特征在于，所述激发光谱为 340-410nm。

3、一种制备权利要求 1 所述材料的方法，以稀土离子铈为原料，采用有机胺卤化甲基三脂肪胺和  $\beta$ -二酮二苯甲酰甲烷为配体，其中稀土铈有机配合物中  $\beta$ -二酮的含量低于 10-40%，按化学计量比取适量的反应物溶于有机溶剂中，在反应器内加热搅拌，过滤得到固体稀土铈有机配合物荧光材料。

4、如权利要求 3 所述的制备方法，其特征在于，所述有机溶剂为醇类、酮类、四氢呋喃、脂类或烃类。

5、如权利要求 3 或 4 所述的制备方法，其特征在于，所述有机溶剂为丙酮。

6、如权利要求 3 所述的制备方法，其特征在于，所述配体有机胺卤化甲基三脂肪胺为氯化甲基三脂肪胺、三异辛胺、三烷基胺或  $C_{19}$  仲碳伯胺。

7、如权利要求 3 所述的制备方法，其特征在于，所述配体  $\beta$ -二酮为二苯甲酰甲烷或  $\beta$ -奈酰基三氟丙酮。

8、权利要求 1 所述材料在印刷防伪票证中的应用。

9、权利要求 1 所述材料在荧光探伤中的应用。

10、权利要求 1 所述材料溶解后分散到透明高聚物中可制成高聚物荧光薄膜。

# 说明书

---

## 稀土铈有机配合物荧光材料及制备方法和应用

### 技术领域：

本发明涉及一种稀土铈有机配合物荧光材料。

本发明还涉及一种制备稀土铈有机配合物荧光材料的方法。

本发明还涉及一种稀土铈有机配合物荧光材料的应用。

### 背景技术：

稀土配合物发光机理在于有机配体将吸收的能量传递给稀土离子，使其 4f 电子被激发产生 f-f 电子跃迁并发光，例如稀土铈  $\beta$  二酮络合物是发红光材料主要产生  $^3D_0-^7F_2$  的跃迁。其发射最大值在 610nm 附近，并伴有较弱的橙光  $^3D_0-^7F_1$  的跃迁。这一光转换包括配体能量吸收—配体能量传递—稀土离子发射，那么配体起能量转换器的作用。简言之，荧光强度取决于配体的吸收强度，配体到稀土的能量传递效率及稀土离子的荧光效率。这一原理引起科学家们的极大兴趣去改善稀土配合物的发光性能。如选择配体使其三重态与稀土可发射的激发能级相匹配，可使荧光效率大大提高，或选择对稀土离子有能量传递的第二或第三种配体起到协同试剂的作用可大大提高发射强度。

中国专利 CN 1062917A, 1992 公开了姚瑞刚等人制备的  $\beta$  二酮 ZEuL4 型络合物再加入有机磷化合物并把它们分散到适当的高聚物或

具有配位能力的共聚物中可制成透明的荧光材料， $ZEuL_4$  中 Z 为吡啶与氢离子形成的阳离子，L 为三氟甲基噻吩- $\alpha$  基  $\beta$  二酮负离子，有机磷化合物为氧化三正辛基，透明高聚物为聚甲基丙烯酸甲脂。

高聚物：有机磷化合物：配合物=(100):(0.1-1):(0.1-10)

将上述三种物质按比例称取并分别溶于中，在一容器中混匀，涂于无色玻璃片上，干燥后即得一厚度为 的透明荧光薄膜，其在波长 300nm-400nm 紫外光照射下是红色。但此稀土络合物  $ZEuL_4$  发光效率不够高，尤其是络合物中二酮含量较高时对光稳定性较差，使荧光使用寿命变短，它们制成的薄膜不能在日光灯和阳光下发出很强的红光。

发明内容：

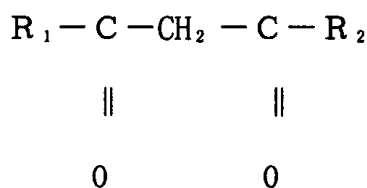
本发明的目的在于提供一种稀土铕有机配合物荧光材料，该材料高效率、高亮度、稳定性好、使用寿命长。

本发明的又一目的在于提供一种制备稀土铕有机配合物荧光材料的方法，该方法操作简单。

本发明的另一目的在于提供稀土铕有机配合物荧光材料的应用。

为实现上述目的，本发明提供的稀土铕有机配合物荧光材料激发光谱为 200-450nm，激发最大值位于 380nm 附近，尤其是 340-410nm 的紫外光，发射波长为 613nm，其通式为： $EuL_xNy$

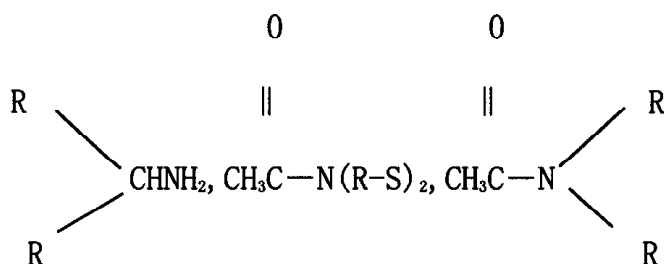
其中，L:代表如下的  $\beta$ -二酮配体



式中  $R_1$  和  $R_2$  可以相同也可以不同，它们各自可以是烷基，一元或多元氟取代的烷基，苯基、一元或多元取代的苯基，呋喃基或噻吩基。



N: 代表有机胺 RN,  $R_nNC1$ ,



其中  $R=C_7-C_{30}$ ;

X 和 Y 的变化范围为 1-4，即 X=1, Y=4; X=2, Y=3; X=3, Y=2; X=4, Y=1。

本发明提供的制备上述材料的方法为：

以稀土离子铈为原料，采用有机胺卤化甲基三脂肪胺和  $\beta$ -二酮二苯甲酰甲烷为配体，其中稀土铈有机配合物中  $\beta$ -二酮的含量低于 10—40%，按化学计量比取适量的反应物溶于有机溶剂中，在反应器内加热搅拌，过滤得到固体稀土铈有机配合物荧光材料。

所述有机溶剂为醇类、酮类、四氢呋喃、脂类或烃类，优选丙酮。

所述配体有机胺卤化甲基三脂肪胺为氯化甲基三脂肪胺、三异辛胺、三烷基胺或  $C_{19}$  仲碳伯胺。

所述配体  $\beta$ -二酮为二苯甲酰甲烷或 B-奈酰基三氟丙酮。

本发明制备的稀土荧光配合物粉末外观呈淡红色，和高聚物形成的透明荧光薄膜显及淡的粉红色，其激发光谱是一个宽带（200nm-450nm）。激发最大值位于 380nm 附近，特别是在 340nm-410nm 的紫外光，包括日光灯、日光、紫外激光照射下产生 613nm 明亮的红光。

本发明制备的荧光材料和最亮的无机化合物  $Y_2O_3:Eu$  标准红粉相比较，其荧光相对亮度是标准荧光粉 ( $Y_2O_3:Eu$ ) 的 1.35 倍（在 254nm 激发下把标准荧光粉  $Y_2O_3:Eu$  的亮度定为 100%）。在 365nm 激发下其量子效率是标准红粉  $Y_2O_3:Eu$  的 20 倍，和高亮度的有机配合物标准样品  $R[Eu(TTA)_4]$  相比（R 为吡啶季铵盐阳离子，TTA 为 a 噻吩基甲酰三氟丙酮负离子），在 254nm 和 365nm 激发下（把标准样品  $R[Eu(TTA)_4]$  的相对亮度定为 100%）其相对亮度约为标准样品的 1.2 倍。在 365nm 激发下，其相对量子效率是标准样品  $R[Eu(TTA)_4]$  的 1.23 倍。本发明的荧光配合物在室温下在空气中放置一年，其发射强度和量子效率几乎不变，说明对湿度的稳定性很高。取标准样品  $R[Eu(TTA)_4]$  和该荧光粉  $EuL_3N_2$  各 0.1 克分别与 50 克聚乙烯制成透明高聚物薄膜，经 13.5 千瓦强光照射 5.4 小时后，在同一条件下分别测量了它们的发射光谱，发现  $R[Eu(TTA)_4]$  的荧光强度比本发明的荧光材料低约 14 倍，这说明该荧光粉对光是十分稳定的。

本发明提供的荧光配合物材料固体粉末加在固体或流动材料中使用可做为显示或作为特殊标志材料。

本发明荧光配合物的溶液可与非水流动物质混合用于油墨、印泥、胶印油墨、版塑料、印铁、丝网中印刷各类防伪发票、商标、证书及各类银行发票等。同时可用于墨水、油墨、涂料、纤维、装潢、绘画等美术领域。固体复合材料或塑料制品可用于室内外装饰和商品广告包括超级市场、宾馆、舞厅、家用。

该荧光粉的溶液可用于荧光探伤。把稀土有机溶液涂于被检查的物体上包括特殊气体管道、飞机、尖端材料等在紫外灯下进行探伤。运用多孔玻璃吸附这种荧光配合物，可以用于太阳能荧光浓集器。将该荧光粉无论以什么状态液态、薄膜、固体掺杂等使用，在 200nm—450nm 特别是 340nm—410nm 紫外光包括激光、日光、日光灯照射下皆发红色荧光。

具体实施方式：

下面结合实施例对本发明作详细描述，需要说明的是，下述的实施例只是用来说明本发明的技术内容，而不对本发明的限定。

实施例 1：取稀土氯化物  $\text{EuCl}_3$  0.768 克，二苯甲酰甲烷 1.8271 克，氯化甲基三脂肪胺 2.4655 克溶于乙醇溶液中混匀，搅拌加热充分反应后过滤，干燥后得固体荧光配合物。用波长 200nm—450nm 的光照射下显明亮的红色。

实施例 2：按生成物  $\text{EuL}_3\text{N}_2$  称取化学计量比的反应物稀土氯化物  $\text{EuCl}_3$ ，二苯甲酰甲烷，三异辛胺溶于丙酮溶剂中混匀，合成步骤同



实施例 1 制得稀土荧光配合物，用波长 340nm-410nm 的紫外光照射下显明亮的红色。

实施例 3：按生成物  $\text{EuL}_3\text{N}_2$  称取化学计量比的反应物稀土氯化物  $\text{EuCl}_3$ ，二苯甲酰甲烷，三烷基胺溶于丙酮溶剂中混匀，合成步骤同实施例 1 制得稀土荧光配合物。用波长 250nm-450nm 的光照射显明亮的红色。

实施例 4：按生成物  $\text{EuL}_3\text{N}_2$  称取化学计量比的反应物稀土氯化物  $\text{EuCl}_3$ ，B-奈酰基三氟丙酮， $\text{C}_{10}$  仲碳伯胺溶于四氢呋喃溶液中混匀，合成步骤同实施例 1 制得稀土荧光配合物。用波长 200nm-450nm 的光照射显明亮的红色。

实施例 5：将 4 克的聚甲基丙烯酸甲脂溶于 100ml 二氯甲烷溶液中，定为溶液 A；再取稀土荧光配合物 0.00011 克溶于 100ml 二氯甲烷溶液中定为溶液 B；取溶液 A 10ml，溶液 B 10ml 在一容器中混匀，涂在无色底片上干燥后得厚度可控的透明荧光薄膜，在 200nm-450nm 光照射下显明亮的红光。倾斜一角度在日光和日光灯下发射明亮的红光。将该溶液涂在彩色画面上由于底色不同可得到鲜红、紫红、橙红色、绿色等变色荧光。

实施例 6：将实施例 1 中的固体荧光配合物溶于乙醇溶液中制成溶液，利用该溶液在白纸、宣纸、无色玻璃和白色织物上绘制一副图画，干燥后在日光下保持原貌，在 200nm-450nm 特别是在 340nm-410nm 的光照射下显红色荧光。