

(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102382639 A

(43) 申请公布日 2012. 03. 21

(21) 申请号 201110262417. 1

(22) 申请日 2011. 09. 06

(71) 申请人 中国科学院长春应用化学研究所  
地址 130022 吉林省长春市朝阳区人民大街  
5625 号

(72) 发明人 洪广言 张吉林 程玲 杨魁跃  
韩彦红

(74) 专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务  
所 22210

代理人 陶尊新

(51) Int. Cl.

C09K 9/02 (2006. 01)

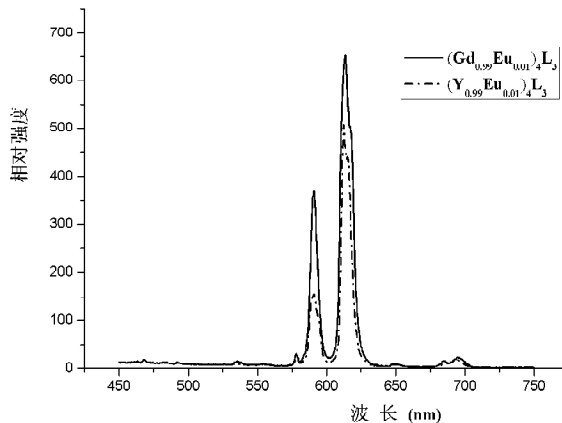
权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 1 页

(54) 发明名称

Gd 敏化 Eu 的芳香族羧酸光转换剂及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了 Gd 敏化 Eu 的芳香族羧酸光转换剂及其制备方法, 涉及光转换剂及其制备方法领域。解决现有技术的光转换剂发光效率较低、成本高的问题。该光转换剂的化学式为  $(Gd_{1-x}Eu_x)_4L_3$ , 其中  $0.005 \leq x \leq 0.1$ , L 为均苯四甲酸或均苯四甲酸酐, 本发明还提供了 Gd 敏化 Eu 的芳香族羧酸光转换剂的制备方法。该转换剂具有良好的发光效率, 且成本低廉, 制备工艺简单。本发明提供的光转换剂吸收峰位于  $220 \sim 400\text{nm}$ , 其中在  $220 \sim 350\text{nm}$  呈现出强的宽带吸收带能有效地吸收紫外光; 发射峰位于  $612\text{nm}$ 、 $519\text{nm}$ 、 $695\text{nm}$ , 能与叶绿素的吸收带相匹配。



1. Gd 敏化 Eu 的芳香族羧酸光转换剂,其特征在于,其化学式为  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)_4\text{L}_3$ , 其中  $0.005 \leq X \leq 0.1$ , L 为均苯四甲酸或均苯四甲酸酐。

2. Gd 敏化 Eu 的芳香族羧酸光转换剂的制备方法,其特征在于,其具体步骤为:按光转换剂组份  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)_4\text{L}_3$ , 其中  $0.005 \leq X \leq 0.1$ , 称取纯度为 4N 的  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  和纯度为 4N 的  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  放于烧杯中,混合后溶解于酸中,用氨水调节 PH 值,得到稀土溶液;将均苯四甲酸或均苯四甲酸酐溶解于水中,用氨水调节 PH 值,得到配体溶液,将上述稀土溶液和配体溶液按摩尔比为 4 : 3 的比例混合反应,在 60-90℃ 条件下,不断搅拌 2h-4h,生成白色沉淀,将产物过滤、洗涤、烘干、研磨、过筛,即得到 Gd 敏化 Eu 的芳香族羧酸光转换剂。

3. 根据权利要求 2 所述 Gd 敏化 Eu 的芳香族羧酸光转换剂的制备方法,其特征在于,所述的将产物过滤、洗涤、烘干、研磨、过筛的过程为,经过滤后,用蒸馏水洗涤,将白色沉淀于 110 ~ 200℃ 下烘干 2h-8h,经研磨,120 目过筛。

4. 根据权利要求 2 所述 Gd 敏化 Eu 的芳香族羧酸光转换剂的制备方法,其特征在于,所述的酸为盐酸或硝酸中的一种。

## Gd 敏化 Eu 的芳香族羧酸光转换剂及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及光转换剂及其制备方法领域,具体涉及一种 Gd 敏化 Eu 的芳香族羧酸光转换剂及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 光转换剂是将太阳光中对植物光合作用有害或无用的紫外光或绿光等转换为光合作用所需红光或蓝光的材料。目前,光转换材料已经广泛的应用于工业、农业、军事和现代生活中,根据各类应用的要求,需要各种不同类型的光转换剂。

[0003] 目前农用光转换剂主要有两类,一是有机荧光光转换剂、如罗丹明等,另一类是稀土化合物。有机荧光光转换剂的主要存在的问题是容易发生分解、使用寿命较短,而且对太阳光的吸收与转换效率不高;稀土化合物光转换剂寿命较长、转换效率较高,因此,具有良好的市场前景,并成为当前的研究热点。

[0004] 稀土光转换剂又分为稀土无机化合物光转换剂和稀土有机配合物光转换剂。稀土无机化合物光转换剂,尽管其光转换效率高、稳定性好,但其与树脂等成膜材料的相容性较差,难以混合均匀(参考文献:CN101289561A“一种转光膜材料及其制备方法”)。稀土有机配合物光转换剂已有大量的报导,主要选用的稀土离子为  $\text{Eu}^{3+}$ 、 $\text{Tb}^{3+}$ 、 $\text{Sm}^{3+}$ 、 $\text{Dy}^{3+}$ ,其中,从紫外转换为红光的  $\text{Eu}^{3+}$  应用最为广泛,也有专利报导选用  $\text{Sm}^{3+}$ , (参考文献:CN1408810A“农膜用仿生态荧光粉转换剂及其制备方法”;王贺云,代兵、王远华、薛梅“含钐稀土离子转光农膜的制备及其性能研究”塑料,2009年38卷2期57-59页)。

[0005] 专利 CN1186835A“农膜稀土荧光粉转换剂的制备”介绍了一种农膜稀土荧光粉转换剂的制备方法,“其通式为  $\text{LnL}_4$ ,其中  $\text{Ln} = \text{镧、钇、铈、镨}$ ;配体  $\text{L} = 1\text{-羟基} 2\text{-苯甲酸}$ ;均苯四甲酸;邻苯甲酰苯甲酸。按化学剂量比称取稀土氧化物,其中基质  $\text{La}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CeO}_2$  的总和占重量比的 90%,激活剂  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  占重量比的 10%,把基质和激活剂混合溶解于 1:1 的稀盐酸中,把配体溶解在蒸馏水中,两种溶液混合后,调节  $\text{pH} = 3\text{-}6$ 。其工艺流程为溶解-搅拌-沉淀-过滤-研磨-过筛-成品,得到的荧光转换剂外观呈白色,然而,该转换剂发光效率较低,并且成本高。

### 发明内容

[0006] 本发明的目的是为了解决现有技术的光转换剂发光效率较低、成本高的问题,而提供一种 Gd 敏化 Eu 的芳香族羧酸光转换剂及其制备方法。

[0007] Gd 敏化 Eu 的芳香族羧酸光转换剂,其化学式为  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)_4\text{L}_3$ ,其中  $0.005 \leq x \leq 0.1$ ,L 为均苯四甲酸或均苯四甲酸酐。

[0008] Gd 敏化 Eu 的芳香族羧酸光转换剂的制备方法,其特征在于,其具体步骤为:按光转换剂组份  $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)_4\text{L}_3$ ,其中  $0.005 \leq x \leq 0.1$ ,称取纯度为 4N 的  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  和纯度为 4N 的  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  放于烧杯中,混合后溶解于酸中,用氨水调节 PH 值,得到稀土溶液;将均苯四甲酸或均苯四甲酸酐溶解于水中,用氨水调节 PH 值,得到配体溶液,将上述稀土溶液和配体溶液按

摩尔比为 4 : 3 的比例混合反应,在 60-90℃条件下,不断搅拌 2h-4h,生成白色沉淀,将产物过滤、洗涤、烘干、研磨、过筛,即得到 Gd 敏化 Eu 的芳香族羧酸光转换剂。

[0009] 所述的将产物过滤、洗涤、烘干、研磨、过筛的过程为,经过滤后,用蒸馏水洗涤,将白色沉淀于 110 ~ 200℃下烘干 2h-8h,经研磨,120 目过筛;

[0010] 所述的酸为盐酸或硝酸中的一种;

[0011] 本发明的有益效果:本发明提供的一种 Gd 敏化 Eu 的芳香族羧酸光转换剂,利用稀土离子之间的敏化作用,采用 Gd-Eu 共掺芳香族羧酸配合物作为光转换剂,该转换剂不仅大大降低了价格昂贵的 Eu 的用量,而且能有效地提高稀土配合物的发光效率。本发明提供的 Gd 敏化 Eu 的芳香族羧酸光转换剂的制备方法,制备工艺简单。

### 附图说明

[0012] 图 1 为实施例 2 制备的  $(Gd_{0.99}Eu_{0.01})_4L_3$  激发光谱图;

[0013] 图 2 为实施例 2 制备的  $(Gd_{0.99}Eu_{0.01})_4L_3$  发射光谱图。

### 具体实施方式

[0014] 实施例 1 光转换剂  $(Gd_{0.90}Eu_{0.10})_4L_3$  的制备

[0015] 称取纯度为 4N26.10g  $Gd_2O_3$  和 2.82g  $Eu_2O_3$  放于烧杯中,混合后溶解于盐酸中,冲稀至 500ml 左右,用氨水调节 PH 值 4,得到稀土溶液;另称取 30.50g 均苯四甲酸(纯度为 98.5%),在 60℃的条件下溶解于 1250ml 水,用氨水调节 PH 值 4,得到配体溶液;将上述稀土溶液和配体溶液按摩尔比为 4 : 3 的比例混合反应,在 60℃加热条件下,不断搅拌 4 小时,生成白色沉淀,将沉淀过滤后,并用蒸馏水洗去氯离子,将所得白色沉淀于 110℃下烘干 8h,经研磨,120 目过筛后,即得到 Gd 敏化 Eu 的均苯四甲酸光转换剂  $(Gd_{0.90}Eu_{0.10})_4L_3$ 。

[0016] 上述实施例 1 制备的  $(Gd_{0.90}Eu_{0.10})_4L_3$  吸收峰位于 220 ~ 400nm,其中在 220 ~ 350nm 呈现出强的宽带吸收带能有效地吸收紫外光;发射峰位于 612nm、519nm、695nm,能与叶绿素的吸收带相匹配。

[0017] 实施例 2 光转换剂  $(Gd_{0.99}Eu_{0.01})_4L_3$  的制备

[0018] 称取纯度为 4N28.71g  $Gd_2O_3$  和 0.28g  $Eu_2O_3$  放于烧杯中,混合后溶解于盐酸中,冲稀至 500ml 左右,用氨水调节 PH 值 4,得到稀土溶液;另称取 30.50g 均苯四甲酸(纯度为 98.5%),在 60℃的条件下溶解于 1250ml 水,用氨水调节 PH 值 4,得到配体溶液;将上述稀土溶液和配体溶液按摩尔比为 4 : 3 的比例混合反应,在 80℃加热条件下,不断搅拌 3 小时,生成白色沉淀,将沉淀过滤后,并用蒸馏水洗去氯离子,将所得白色沉淀于 150℃下烘干 6h,经研磨,120 目过筛后,即得到 Gd 敏化 Eu 的均苯四甲酸光转换剂  $(Gd_{0.99}Eu_{0.01})_4L_3$ 。

[0019] 图 1 为实施例 2 制备的  $(Gd_{0.99}Eu_{0.01})_4L_3$  激发光谱图,由图 1 的激发光谱可见,所制备的  $(Gd_{0.99}Eu_{0.01})_4L_3$  的吸收峰位于 220 ~ 400nm,其中在 220 ~ 350nm 呈现出强的宽带吸收带能有效地吸收紫外光;图 2 为实施例 2 制备的  $(Gd_{0.99}Eu_{0.01})_4L_3$  发射光谱图,由图 2 的发射光谱可见,所制备的  $(Gd_{0.99}Eu_{0.01})_4L_3$  的发射峰位于 612nm、519nm、695nm,能与叶绿素的吸收带相匹配。

[0020] 从图 2 和图 1 中可见,  $(Gd_{0.99}Eu_{0.01})_4L_3$  的发光强度比  $(Y_{0.99}Eu_{1-x})_4L_3$  提高 10 ~ 20%,光吸收也明显增强。本发明所研制的光转换剂优于专利 CN1186835A 所报导的光转换剂。

[0021] 实施例 3 光转换剂  $(\text{Gd}_{0.995}\text{Eu}_{0.005})_4\text{L}_3$  的制备

[0022] 称取纯度为 4N28.86g  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  和 0.14g  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  放于烧杯中,混合后溶解于硝酸中,冲稀至 500ml 左右,用氨水调节 PH 值 4,得到稀土溶液;另称取 30.50g 均苯四甲酸(纯度为 98.5%),在 60℃的条件下溶解于 1250ml 水,用氨水调节 PH 值 4,得到配体溶液;将上述稀土溶液和配体溶液按摩尔比为 4 : 3 的比例混合反应,在 90℃加热条件下,不断搅拌 2 小时,生成白色沉淀,将沉淀过滤后,并用蒸馏水洗涤,将所得白色沉淀于 200℃下烘干 2h,经研磨,120 目过筛后,即得到 Gd 敏化 Eu 的均苯四甲酸光转换剂  $(\text{Gd}_{0.995}\text{Eu}_{0.005})_4\text{L}_3$ 。

[0023] 上述实施例 3 制备的  $(\text{Gd}_{0.995}\text{Eu}_{0.005})_4\text{L}_3$  吸收峰位于 220 ~ 400nm,其中在 220 ~ 350nm 呈现出强的宽带吸收带能有效地吸收紫外光;发射峰位于 612nm、519nm、695nm,能与叶绿素的吸收带相匹配。

[0024] 实施例 4 光转换剂  $(\text{Gd}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})_4\text{L}_3$  的制备

[0025] 称取纯度为 4N28.71g  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  和 0.28g  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  放于烧杯中,混合后溶解于盐酸中,冲稀至 500ml 左右,用氨水调节 PH 值 4,得到稀土溶液;另称取 30.0g 均苯四甲酸酐(分析纯北京化工厂),溶解于 1250ml 水中,可加 5ml 乙醇(纯度为 95%)助溶,形成无色透明溶液,用氨水调节 PH 值 4,得到配体溶液;将上述稀土溶液和配体溶液按摩尔比为 4 : 3 的比例混合反应,在 70℃加热条件下,不断搅拌 3 小时,生成白色沉淀,将沉淀过滤后,并用蒸馏水洗去氯离子,将所得白色沉淀于 180℃下烘干 4h,经研磨,120 目过筛后,即得到 Gd 敏化 Eu 的均苯四甲酸光转换剂  $(\text{Gd}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})_4\text{L}_3$ 。

[0026] 上述实施例 4 制备的  $(\text{Gd}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})_4\text{L}_3$  吸收峰位于 220 ~ 400nm,其中在 220 ~ 350nm 呈现出强的宽带吸收带能有效地吸收紫外光;发射峰位于 612nm、519nm、695nm,能与叶绿素的吸收带相匹配。

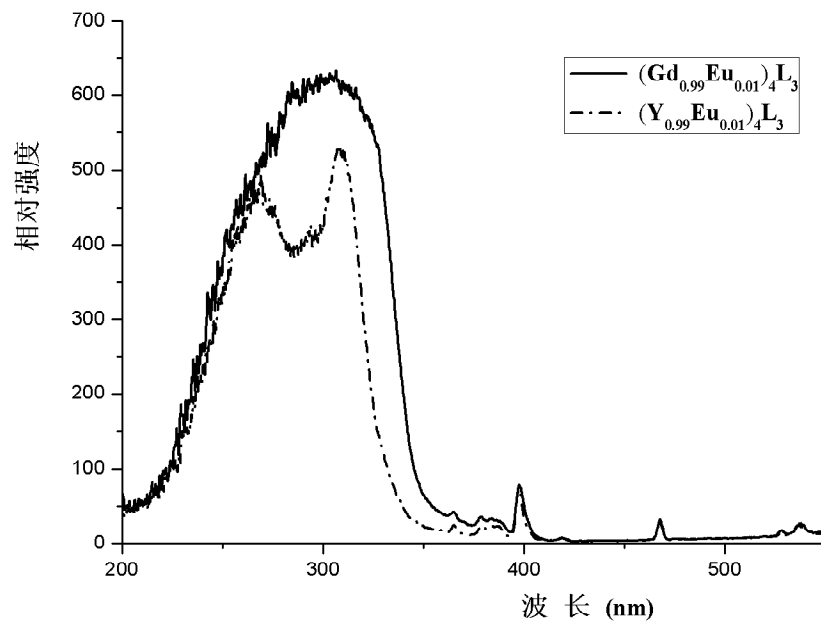


图 1

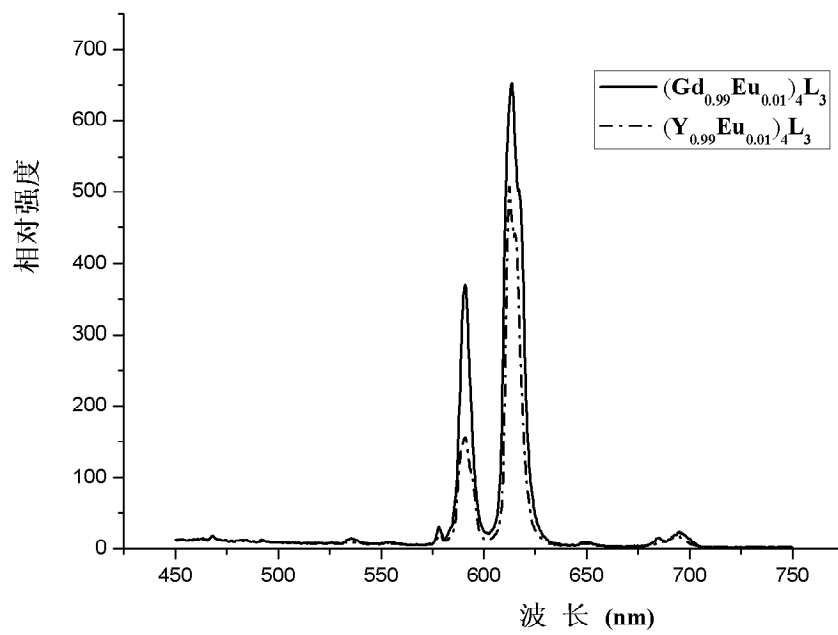


图 2