



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 95106975.6

[43]公开日 1997 年 1 月 22 日

[11] 公开号 CN 1140744A

[22]申请日 95.7.20

[71]申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130022 吉林省长春市斯大林大街109号

[72]发明人 段志邦 张洪杰 杨魁跃 倪嘉纘

[74]专利代理机构 中国科学院长春专利事务所
代理人 曹桂珍

权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 高效稀土有机配合物荧光材料的制备

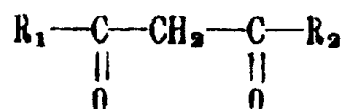
[57]摘要

本发明属于高效稀土有机配合物荧光材料的制备方法。本发明选择对稀土离子镧能量传递效率高的有机胺氯化甲基三脂肪胺和 β 二酮二苯甲酰甲烷为配体，使稀土有机配合物中 β 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。

权 利 要 求 书

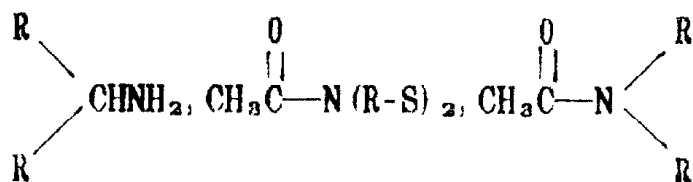
1、一种高效稀土铕有机配合物荧光材料的制备方法，是经过溶解—加热搅拌—过滤—干燥步骤完成。其特征在于选择的原料由下列组分构成，其通式为： EuL_xN_y

其中，L：代表如下的β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，咪喃基或噻吩基。

N：代表有机胺 RN ， iRN ， R_3NC1 ，



其中 $R=C_7 \sim C_{30}$ ；

通式中，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;

有机溶剂包括：醇类，酮类，四氢咪喃，脂类，烃类，其中丙酮为最佳；

按化学计量比取适量的反应物溶于有机溶剂丙酮中在反应器内混合搅拌，然后过滤除去溶剂得固体稀土有机配合物荧光材料。

说明书

高效稀土有机配合物荧光材料的制备

本发明属于高效稀土有机配合物荧光材料的制备方法。

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.例如稀土铕β二酮络合物是发红光的材料主要产生 ${}^6D_0 \rightarrow {}^7F_2$ 的跃迁。其发射最大值在610nm附近,并伴有较弱的橙光即 ${}^6D_0 \rightarrow {}^7F_1$ 的跃迁。这一光转换过程包括配体能量吸收—配体能量传递—稀土离子发射,那么配体起到光能转换器的作用。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也可大大提高发射强度。

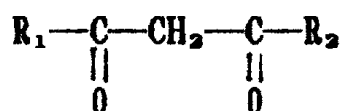
中国专利CN 1062917A, 1992 公开了姚瑞刚等人制备的β二酮ZEuL₄型络合物再加入有机磷化合物并把它们分散到适当的高聚物或具有配位能力的共聚物中可制成透明的荧光材料。ZEuL₄中Z为吡啶与氢离子形成的阳离子,L为三氟甲基噻吩—α基β二酮负离子,有机磷化合物为氧化三正辛基磷,透明高聚物为聚甲基丙烯酸甲脂。高聚物:有机磷化合物:配合物=(100):(0.1-1):(0.1-10)。将上述三种物质按比例称取并分别溶于甲苯溶液中,在一容器中混匀,将之涂于无色玻璃片上,干燥后即得一厚度为10-50μm的透明荧光薄膜,其在波长300-400nm紫外光照射下呈红色。但此稀土络合物ZEuL₄发光效率

不够高,尤其是络合物中β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。

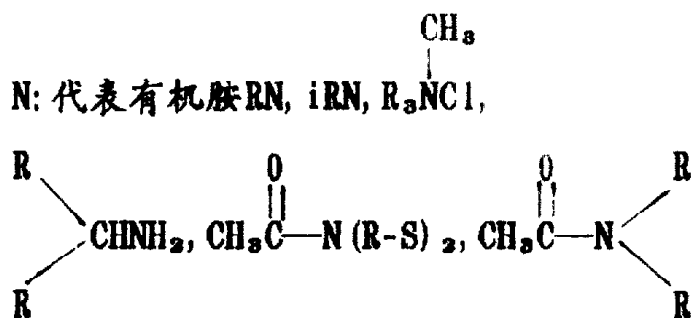
本发明的目的是选择对稀土离子镧能量传递效率高的有机胺氯化甲基三脂肪胺和β二酮二苯甲酰甲烷为配体,使稀土有机配合物中β二酮的含量低于40%,使用通常的有机合成方法得到高效率、高亮度、稳定性好、使用寿命长的稀土有机荧光配合物。

本发明选择的原料由下列组分构成,其通式为: EuL_xN_y ,

其中, L: 代表如下的β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。



其中 $\text{R}=\text{C}_7\sim\text{C}_{30}$;

通式中, X和Y的变化范围为1~4即 $\text{X}=1, \text{Y}=4; \text{X}=2, \text{Y}=3; \text{X}=3, \text{Y}=2; \text{X}=4, \text{Y}=1$;

有机溶剂包括: 醇类, 酮类, 四氢呋喃, 脂类, 烃类, 其中丙酮为最佳;

按化学计量比取适量的反应物溶于有机溶剂丙酮中在反应器内混合搅拌,然后过滤除去溶剂得固体稀土有机配合物荧光材料。

将所得到的固体稀土荧光配合物粉末溶解后分散到透明高聚合物中可制成高聚合物荧光薄膜。

配合物荧光材料的制备步骤为通常的有机合成方法:溶解—加热搅拌—过滤—干燥。

本发明的稀土荧光配合物粉末外观呈淡粉红色,和高聚合物形成的透明荧光薄膜呈极淡的粉红色,其激发光谱是一个宽带(200~450nm)。激发最大值位于380nm附近,特别是在340—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,和高亮度的稀土有机配合物标准样品 $R[Eu(TTA)_4]$ (R 为吡啶季铵盐阳离子,TTA为 α 噻吩基甲酰三氟丙酮负离子)相比,在254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合物薄膜,经13.5千瓦氙灯强光照射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、凹版塑料、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、油漆、涂料、纤维、装璜、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。

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。

该荧光粉的溶液可用于荧光探伤。把稀土有机发光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。将该荧光配合物的溶液加入印泥中可用于指纹研究和鉴定。总之,该荧光粉无论以什么状态液态、薄膜、固体掺杂等使用,在200-450nm特别是340-410nm紫外光包括激光、日光、日光灯照射下皆发红色荧光。

本发明提供的实施例如下:

实施例1

取稀土氯化物 EuCl_3 0.768克,二苯甲酰甲烷1.8271克,氯化甲基三脂肪胺2.465 6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200-450nm的光照射下显明亮的红色。

实施例2

按生成物 EuL_3N_2 称取化学计量比的反应物稀土氯化物 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340-410nm的紫外光照射下显明亮的红色。

实施例3

按生成物 EuL_3N_3 称取化学计量比的反应物稀土氯化物 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250-450nm的光照射显明亮的红色。

实施例4

按生成物 EuL_3N_3 称取化学计量比的反应物稀土氯化物 EuCl_3 ， β -萘酰基三氟丙酮， 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200-450nm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200-450 nm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200-450 nm特别是在340-410nm的光照射下显红色荧光。