



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510046920.8

[45] 授权公告日 2007年3月14日

[11] 授权公告号 CN 1304528C

[22] 申请日 2005.7.21

[21] 申请号 200510046920.8

[73] 专利权人 大连理工大学

地址 116024 辽宁省大连市甘井子区凌工  
路2号

[72] 发明人 张淑芬 武素丽 杨锦宗

[56] 参考文献

US5858616A 1999.1.12

CN1241612A 2000.1.19

DE3433963A1 1986.3.27

US6596074B2 2003.7.22

CN1193644A 1998.9.23

DE2318938A 1974.10.31

审查员 陈 宁

[74] 专利代理机构 大连星海专利事务所  
代理人 史学松

权利要求书2页 说明书7页

[54] 发明名称

配位络合型稀土激活的碱土铝酸盐长余辉发  
光材料

[57] 摘要

本发明提供了一种配位络合型稀土离子激活的碱土铝酸盐长余辉发光材料及其制备方法。该发光材料是由无机长余辉荧光体稀土离子激活的碱土铝酸盐与有机化合物配体，按重量比0.0002~1000:1，在溶剂中，-20~80℃，pH值3~10的特定条件下反应形成配位键的产物。有机物配体是β-二酮类、多羧酸或酸酐类、多胺或杂环类化合物。本发明发光材料可广泛用于有机物或高分子为载体的发光塑料、发光涂料、发光油墨或油漆等领域，用来制作各种发光标志、发光工艺品、光电设备和显示材料。

1、一种由无机发光体与有机物组成的配位络合型长余辉发光材料，其特征在于该发光材料是由无机长余辉荧光体稀土离子激活的碱土铝酸盐与有机化合物配体之间通过配位键结合的产物；无机长余辉荧光体稀土离子激活的碱土铝酸盐具有如下结构通式：



通式中：

M 为碱土金属离子  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$  中 1~2 种离子；

A 为稀土离子  $Ce^{3+}$ 、 $Tb^{3+}$ 、 $Dy^{3+}$ 、 $Nd^{3+}$ 、 $Pr^{3+}$  中 1~3 种离子；

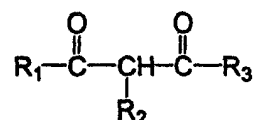
x 为摩尔系数，为 1~4 的整数；

y 为摩尔系数，为 2~14 的整数；

z 为摩尔系数，为 4~25 的整数；

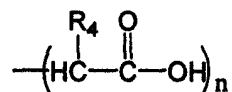
配体是含有 1~8 个 O、N、S、F、Cl、Br、I 原子与金属离子配位并带有羰基、羧基、氨基、氮杂环或硫杂环的有机化合物。

2、按照权利要求 1 所述配位络合型长余辉发光材料，其特征在于所述的配体之一为具有如下结构通式的羰基  $\beta$ -二酮：



式中： $R_1$ 、 $R_3$  是取代或未取代的  $C_1$ ~ $C_{10}$  烷基、苯环、氮杂环、氧杂环或硫杂环，它们可以相同或不同； $R_2=H$ 、取代或未取代的  $C_1$ ~ $C_{10}$  烷基、苯环、氮杂环、氧杂环或硫杂环。

3、按照权利要求 1 所述配位络合型长余辉发光材料，其特征在于所述的配体之二为含有羧基的多羧酸或酸酐，其中含有羧基的多羧酸具有如下结构通式：



式中： $R_4$  为 H、 $C_1$ ~ $C_{10}$  烷基或取代的  $C_1$ ~ $C_{10}$  烷基， $n=1$ ~6。

4、按照权利要求 1 所述配位络合型长余辉发光材料，其特征在于  $Eu^{2+}$  稀土离子激活的碱土铝酸盐包括： $SrAl_2O_4:Eu^{2+},Dy^{3+}$ 、 $Sr_4Al_{14}O_{25}:Eu^{2+},Dy^{3+}$ 、 $CaAl_2O_4:Eu^{2+},Dy^{3+}$ 、 $CaAl_2O_4:Eu^{2+},Nd^{3+}$ 、 $BaAl_2O_4:Eu^{2+},Pr^{3+}$  或  $MgAl_2O_4:Eu^{2+},Nd^{3+}$  中的一种。

5、按照权利要求 2 所述配位络合型长余辉发光材料，其特征在于含有羰基  $\beta$ -二酮的有机化合物配体是选自乙酰丙酮、苯甲酰丙酮或  $\alpha$ -噻吩三氟甲酰丙酮。

6、按照权利要求 1 所述配位络合型长余辉发光材料，其特征在于配体是选自草酸、酒石酸、三乙酸胺、柠檬酸、乙二胺四乙酸、2-羟乙基乙二胺三乙酸、邻苯二甲酸、均苯四甲酸、邻苯二甲酸酐或顺丁烯二酸酐。

7、按照权利要求 1 所述配位络合型长余辉发光材料，其特征在于含有氨基的有机胺化合物配体是选自乙二胺、2,2',2''-三氨基三乙胺或柠檬酸胺。

8、按照权利要求 1 所述配位络合型长余辉发光材料，其特征在于含有 N-杂环的有机化合物配体是选自 8-羟基喹啉，1,10-邻菲罗啉或 2,2'-联吡啶。

9、按照权利要求 1 所述配位络合型长余辉发光材料的制备方法，其特征在于该方法是将无机长余辉荧光体稀土激活的碱土铝酸盐与有机化合物配体按重量比 0.0002~1000:1，在-20~80℃，pH 值 3~10 在极性溶剂 C<sub>1</sub>~C<sub>6</sub> 脂肪醇、氯仿、二氯乙烷、二氯甲烷、四氢呋喃、丙酮或乙腈中反应 3~6h，形成配位键结合的发光材料。

## 配位络合型稀土激活的碱土铝酸盐长余辉发光材料

### 技术领域

本发明涉及一种通过配位键与有机物配位的稀土离子激活的碱土铝酸盐长余辉发光材料。

### 背景技术

稀土离子激活的碱土铝酸盐体系是近年来发展起来的一类具有发光亮度高,余辉时间长,不含放射性元素等优点的长余辉发光材料。此类材料可广泛地应用于建筑、交通、船舶、渔业、矿山、家庭电源按钮、各种电器电源插孔、化工管道、化工设备、工艺装饰品等的低度照明光源、装饰材料和夜间标志材料等。此外,这种材料还可广泛地用于地下室、公共娱乐场所、宾馆、人员聚集地等安全通道、出入口以及消防设施附近,一旦发生断电、火灾、地震等紧急情况,仍能起应急照明和标志作用,以便人员紧急疏散。同时长余辉发光材料还可应用于光电设备和显示材料。

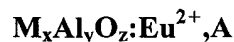
但是稀土离子激活的碱土铝酸盐发光材料在水中易水解而使发光亮度降低,寿命变短,需在颗粒表面进行物理化学修饰,以提高其稳定性。同时,应用过程中,将稀土激活碱土金属铝酸盐发光材料掺杂于高分子材料中制备高分子发光材料的方法目前主要是将高分子材料(如聚苯乙烯、聚甲基丙烯酸甲酯)干燥后与荧光粉等助剂以一定的比例混合均匀,加入到挤出机中,在一定的温度下挤出、冷却、造粒,然后再在一定温度下模压成薄膜或板材。由于无机材料的密度大,与有机物相容性差,发光粉与有机相或高分子材料之间发生相分离,使用时发光材料在有机相或高分子材料中分散困难,很快沉淀,严重影响材料性能,并且用量很大,这些问题都给无机发光材料在有机相和高分子材料中的使用造成了难以克服的困难。近年来为了解决稀土离子激活的碱土铝酸盐发光材料应用中的问题,有报道采用包覆的来提高其应用性能。CN1414886 报道了将发光材料封装在氟化物涂层或硅酸盐涂层中以提高其耐水性,但是未能改善与有机物的相容性。USP6013979 研究了直接在无机发光材料表面包覆高分子薄膜,两者之间非化学键结合。JP09125056 用树脂对无机发光材料做表面处理,两者之间非化学键结合。JP09003449 用同时含有亲油和亲水基团的有机化合物对发光材料表面进行憎水处理。这些虽然能在一定程度上改进铝酸盐基磷光体的耐水性和应用性能,但是包覆层与铝酸盐基荧光体表面只是物理包覆。

### 发明内容

本发明的目的是为了解决稀土离子激活的碱土铝酸盐发光材料在有机物或高分子材料中应用时由于无机材料的密度大,与有机物相容性差,发光粉与有机相或高分子材料之间发生相分离,发光材料在有机相或高分子材料中分散困难,很快沉淀,并且用量很大等问题,制备一种性能优良的稀土离子激活的碱土铝酸盐发光材料与有机物之间通过配位键结合的配位络合型稀土离子激活的碱土铝酸盐发光材料。

本发明的技术方案是将长余辉荧光体与有机物配体之间通过配位化学键结合构成一种配位络合型长余辉发光材料。

长余辉荧光体是稀土离子激活的碱土铝酸盐,它具有如下结构通式:



通式中:

- M 为碱土金属离子  $Ca^{2+}$ 、 $Mg^{2+}$ 、 $Sr^{2+}$ 、 $Ba^{2+}$  中 1~2 种离子;
- A 为稀土离子  $Ce^{3+}$ 、 $Tb^{3+}$ 、 $Dy^{3+}$ 、 $Nd^{3+}$ 、 $Pr^{3+}$  中 1~3 种离子;
- x 为摩尔系数,为 1~4 的整数;

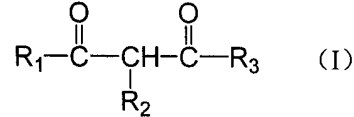
y 为摩尔系数, 为 2~14 的整数;

z 为摩尔系数, 为 4~25 的整数;

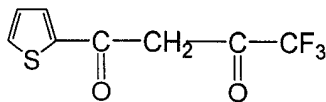
优选的  $\text{Eu}^{2+}$  稀土离子激活的碱土铝酸盐包括:  $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 、 $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 、 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ 、 $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ 、 $\text{BaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Pr}^{3+}$  或  $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$  中的一种。

为了形成牢固的配位化合物, 本发明选用的配体是含有 1~8 个 O、N、S、F、Cl、Br、I 原子可与金属离子配位并带有羰基、羧基、氨基、氮杂环或硫杂环的有机化合物。

第一类配体是含有  $\beta$ -二酮基团的有机化合物, 其结构如 (I) 所示:

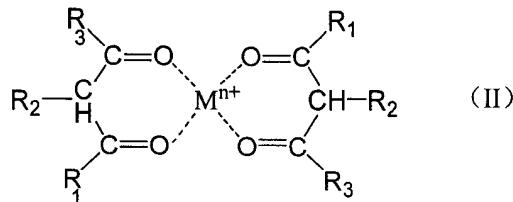


其中:  $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_3$  是取代或未取代的  $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$  烷基、苯环、氮杂环、氧杂环或硫杂环, 它们可以相同或不同;  $\text{R}_2=\text{H}$ 、取代或未取代的  $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$  烷基、苯环、氮杂环、氧杂环或硫杂环。例如: 乙酰丙酮、苯甲酰丙酮或  $\alpha$ -噻吩三氟甲酰丙酮等。



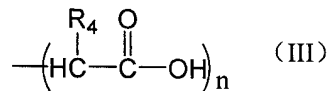
$\alpha$ -噻吩三氟甲酰丙酮

此类配体可以与金属离子  $\text{M}^{n+}$  形成如 (II) 所示的配位化合物:



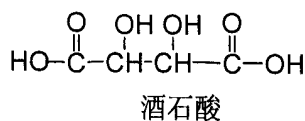
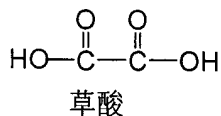
n=2 或 3

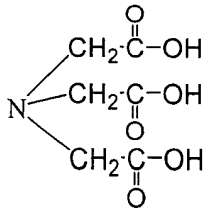
第二类配体为含有多羧酸或酸酐基团的有机化合物, 其结构如 (III) 所示:



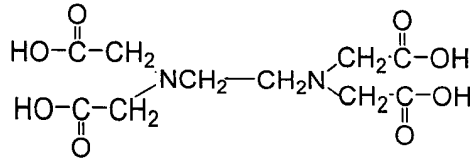
n=1~6

其中:  $\text{R}_4=\text{H}$ 、 $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$  烷基或取代  $\text{C}_1\sim\text{C}_{10}$  烷基; 例如草酸、酒石酸、三乙酸胺、柠檬酸、乙二胺四乙酸、2-羟乙基乙二胺三乙酸、邻苯二甲酸、均苯四甲酸、邻苯二甲酸酐或顺丁烯二酸酐等。

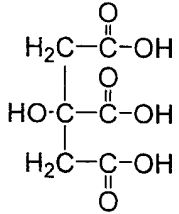




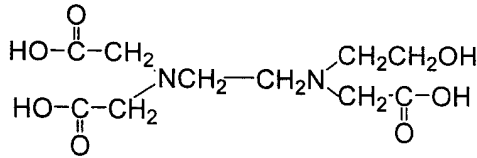
三乙酸胺



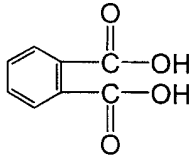
乙二胺四乙酸



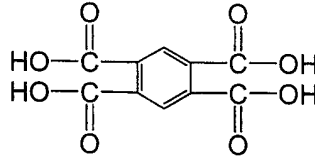
柠檬酸



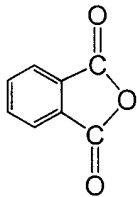
2-羟乙基乙二胺三乙酸



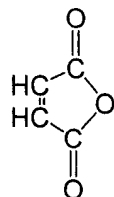
邻苯二甲酸



均苯四甲酸

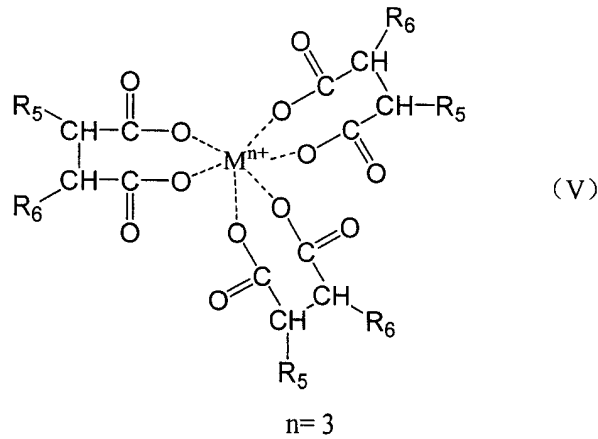
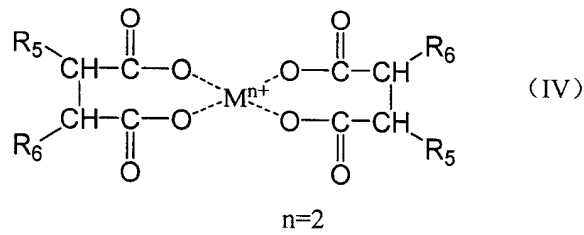


邻苯二甲酸酐



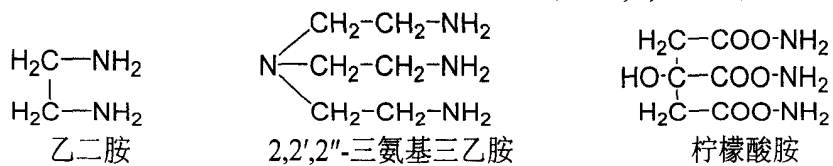
顺丁烯二酸酐

此类配体可以与金属离子  $M^{n+}$  形成如 (IV)、(V) 所示的配位化合物:

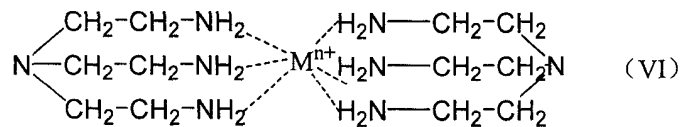


其中:  $R_5$ 、 $R_6=H$ 、 $C_1\sim C_{10}$  烷基或取代  $C_1\sim C_{10}$  烷基、羟基或氨基等。

第三类配体为含有氨基的有机化合物，如乙二胺、2,2',2''-三氨基三乙胺或柠檬酸胺：

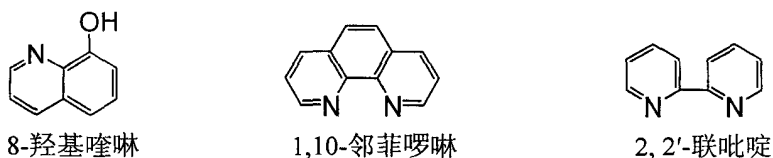


此类配体可以与金属离子  $M^{n+}$  形成如 (VI) 所示的配位化合物：

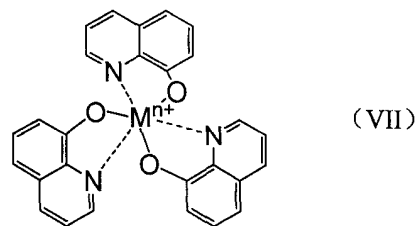


$n=2$  或  $3$

第四类配体为含有杂环的化合物，如 8-羟基喹啉，1,10-邻菲罗啉或 2,2'-联吡啶：

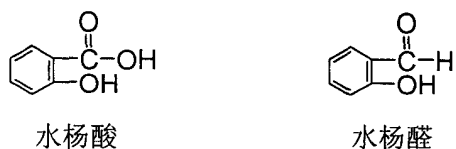


此类配体可以与金属离子  $M^{n+}$  形成如 (VII) 所示的配位化合物：



$n=3$

还有一些其他含有两个可配位基团的有机化合物，如水杨酸或水杨醛等，也可以与金属离子  $M^{n+}$  形成配位化合物。



长余辉荧光体稀土离子激活的碱土铝酸盐发光材料与有机物配体之间通过配位键结合，形成有机-无机相结合的性能优良的发光材料。稀土离子激活的碱土铝酸盐类发光材料随微粒粒径减小，比表面积增大，表面原子数增多及表面原子配位不饱和性，导致大量的悬键和不饱和键等，如  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Dy}^{3+}$  等，这些离子具有活性，可以进行化学修饰。本发明利用  $\text{Al}^{3+}$ 、 $\text{Sr}^{2+}$ 、 $\text{Eu}^{2+}$ 、 $\text{Dy}^{3+}$  金属离子都有空轨道的性质，使其与某些含有孤对电子的原子的基团进行化学配位，形成配位络合型长余辉发光材料。

配位化合物的共同特点：

- (1) 中心离子（或原子）有空的价电子轨道
- (2) 配位分子或离子含有孤对电子或  $\pi$  键电子
- (3) 配位化合物形成体与配体可形成具有一定空间构型和一定特性的复杂化学质点。常见的配位原子主要是 O、N、S、F、Cl、Br、I。

配位络合型长余辉发光材料是无机长余辉荧光体稀土离子激活的碱土铝酸盐与有机化合物配体按重量比 0.0002~1000:1，在  $-20\sim 80^\circ\text{C}$ ， $\text{pH}=3\sim 10$  在溶剂中反应 3~6h，形成配位键结合的发光材料。溶剂选择极性溶剂  $\text{C}_1\sim\text{C}_6$  脂肪醇、氯仿、二氯乙烷、二氯甲烷、四氢

呋喃、丙酮或乙腈。

本发明的特点:

本发明解决了现有技术应用中无机发光材料耐水性差、空气中易团聚、与有机物存在相容性差、两者之间仅是物理结合、易发生相分离等缺点,使无机稀土激活的碱土铝酸盐与有机物配体发生配位键结合,两者形成一个牢固的配位化合物发光材料。本发明的发光材料可广泛用于有机物或高分子为基体的发光塑料,发光涂料,发光油墨,发光油漆等领域。用来制作各种发光标志,发光工艺品,光电设备和显示材料等。

具体实施方式:

实施例 1:  $M_xAl_yO_z:Eu^{2+},A$  荧光粉 5g, 柠檬酸 0.005~25g(特别是 0.5~3g 最佳), 加入到三口反应瓶内, 向三口瓶内加入 50ml 乙醇为溶剂, 40℃ 搅拌 1~2hr。向三口瓶内滴加氨水 0.5~5ml, 继续搅拌 3~6hr。产品过滤、洗涤、干燥, 得到配位络合型稀土激活的碱土铝酸盐长余辉发光材料。最终产品用溶剂乙醇浸泡洗涤后, 红外光谱检测, 由于羰基与金属离子配位使碳氧键带有单键性使其特征吸收频率降低, 结果在  $1400\text{cm}^{-1}$  和  $1560\text{cm}^{-1}$  检测到有柠檬酸与金属离子结合后的特征峰, 说明柠檬酸与稀土激活的碱土铝酸盐之间通过配位键结合。

实施例 2: 方法同实施例 1, 分别以乙酰丙酮、苯甲酰丙酮、 $\alpha$ -噻吩三氟甲酰丙酮等  $\beta$ -二酮类有机化合物为配体, 条件和所得产品红外谱图结果如表 1, 合成了配位络合型稀土激活的碱土铝酸盐长余辉发光材料。

表 1  $\beta$ -二酮类有机化合物与  $M_xAl_yO_z:Eu^{2+},A$  荧光粉反应条件和结果表

有机物配体	$M_xAl_yO_z:$ $Eu^{2+},A$	温度	溶剂	时间	氨水	红外谱图结果
乙酰丙酮 0.0024~11.9 g	5g	20℃	50ml 乙醇	3~6 hr	0.5~5ml	$1600\text{cm}^{-1}$ 有特征峰
苯甲酰丙酮 0.0039~19.28 g	5g	-10℃	50ml 乙醇	3~6 hr	0.5~5ml	$1600\text{cm}^{-1}$ 有特征峰 $1560\text{cm}^{-1}$ 有特征峰
$\alpha$ -噻吩三氟甲酰 丙酮 0.0053~26 g	5g	-20℃	50ml 乙醇	3~6 hr	0.5~5ml	$1600\text{cm}^{-1}$ 有特征峰 $1500\text{cm}^{-1}$ 有特征峰

实施例 3: 方法同实施例 1, 分别以草酸、酒石酸、氨三乙酸、柠檬酸、乙二胺四乙酸、2-羟乙基乙二胺三乙酸、邻苯二甲酸、均苯四甲酸、邻苯二甲酸酐、顺丁烯二酸酐等含有多羧酸或酸酐基团的有机化合物为配体, 条件和所得产品红外谱图结果如表 2, 合成了配位络合型稀土激活的碱土铝酸盐长余辉发光材料。

表 2 多羧酸或酸酐类有机化合物与  $M_xAl_yO_z:Eu^{2+},A$  荧光粉反应条件和结果表

有机物配体	$M_xAl_yO_z:$ $Eu^{2+},A$	温度	溶剂	时间	氨水	红外谱图结果
草酸 0.0022~10.7 g	5g	30℃	50ml 乙醇	3~6 hr	0.5~20ml	$1580\text{cm}^{-1}$ 有特征峰
酒石酸 0.0036~17.9 g	5g	30℃	50ml 乙醇	3~6 hr	0.5~20ml	$1570\text{cm}^{-1}$ 有特征峰
氨三乙酸 0.0046~22.73 g	5g	40℃	50ml 乙醇	3~6 hr	0.5~30ml	$1570\text{cm}^{-1}$ 有特征峰
乙二胺四乙酸	5g	40℃	50ml 乙醇	3~6 hr	0.5~40ml	$1570\text{cm}^{-1}$ 有特征峰



0.007~41.3 g						
2-羟乙基乙二胺						
三乙酸	5g	40°C	50ml 乙醇	3~6 hr	0.5~30ml	1570 cm <sup>-1</sup> 有特征峰
0.0067~33.08 g						
邻苯二甲酸	5g	30°C	50ml 乙醇	3~6 hr	0.5~20ml	1560 cm <sup>-1</sup> 有特征峰
0.0040~19.75						
均苯四甲酸	5g	30°C	50ml 乙醇	3~6 hr	0.5~40ml	1560 cm <sup>-1</sup> 有特征峰
0.006~30.22 g						
邻苯二甲酸酐	5g	50°C	50ml 氯仿	3~6 hr	0.5~20ml	1600 cm <sup>-1</sup> 有特征峰
0.0036~17.60 g						
顺丁烯二酸酐	5g	50°C	50ml 氯仿	3~6 hr	0.5~20ml	1600 cm <sup>-1</sup> 有特征峰
0.0024~11.9 g						

实施例 4: 方法同实施例 1, 分别以乙二胺、2,2',2''-三氨基三乙胺、柠檬酸胺等含有胺基的有机化合物为配体, 条件和所得产品红外谱图结果如表 3, 合成了配位络合型稀土激活的碱土铝酸盐长余辉发光材料。

表 3 含有胺基的有机化合物与  $M_xAl_yO_z:Eu^{2+},A$  荧光粉反应条件和结果表

有机物配体	$M_xAl_yO_z:Eu^{2+},A$	温度	溶剂	时间	氨水	红外谱图结果
乙二胺 0.0014~7.14 g	5g	60°C	50ml 乙醇	3~6 hr	0.5~5ml	1000 cm <sup>-1</sup> 有特征峰
2,2',2''-三氨基三乙胺 0.0035~17.37 g	5g	60°C	50ml 乙醇	3~6 hr	0.5~5ml	1000 cm <sup>-1</sup> 有特征峰
柠檬酸胺 0.0057~28.20 g	5g	60°C	50ml 乙醇	3~6 hr	0.5~5ml	1560cm <sup>-1</sup> 有特征峰

实施例 5: 方法同实施例 1, 分别以 8-羟基喹啉, 1,10-邻菲罗啉、2,2' 联吡啶等含有杂环的有机化合物为配体, 条件和所得产品红外谱图结果如表 4, 合成了配位络合型稀土激活的碱土铝酸盐长余辉发光材料。

表 4 含有杂环的有机化合物与  $M_xAl_yO_z:Eu^{2+},A$  荧光粉反应条件和结果表

有机物配体	$M_xAl_yO_z:Eu^{2+},A$	温度	溶剂	时间	氨水	红外谱图结果
8-羟基喹啉 0.0035~17.26 g	5g	40°C	50ml 乙醇	3~6 hr	0.5~5ml	1400~1520 cm <sup>-1</sup> 有特征峰
1,10-邻菲罗啉 0.0025~12.5 g	5g	40°C	50ml 乙醇	3~6 hr	0.5~5ml	1450 cm <sup>-1</sup> 有特征峰
2,2' 联吡啶 0.0037~18.56 g	5g	80°C	50ml 乙醇	3~6 hr	0.5~5ml	1400~1520 cm <sup>-1</sup> 有特征峰

实施例 6: 方法同实施例 1, 分别以水杨酸、水杨醛等有机化合物为配体, 条件和所得产品红外谱图结果如表 5, 合成了配位络合型稀土激活的碱土铝酸盐长余辉发光材料。

表 5 其他含有两个可配位基团的化合物与  $M_xAl_yO_z:Eu^{2+},A$  荧光粉反应条件和结果表

有机物配体	$M_xAl_yO_z:$ $Eu^{2+},A$	温度	溶剂	时间	氨水	红外谱图结果
水杨酸 0.0033~16.42 g	5g	50℃	50ml 乙醇	3~6 hr	0.5~5ml	1560 $cm^{-1}$ 有特征峰
水杨醛 0.0029~14.52 g	5g	50℃	50ml 乙醇	3~6 hr	0.5~5ml	1550 $cm^{-1}$ 有特征峰