



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109021964 A

(43)申请公布日 2018.12.18

(21)申请号 201810734579.2

(22)申请日 2018.07.06

(71)申请人 宁波大学

地址 315211 浙江省宁波市江北区风华路  
818号

(72)发明人 李婧

(74)专利代理机构 宁波奥圣专利代理事务所  
(普通合伙) 33226

代理人 谢潇

(51) Int. Cl.

C09K 11/02(2006.01)

C09K 11/80(2006.01)

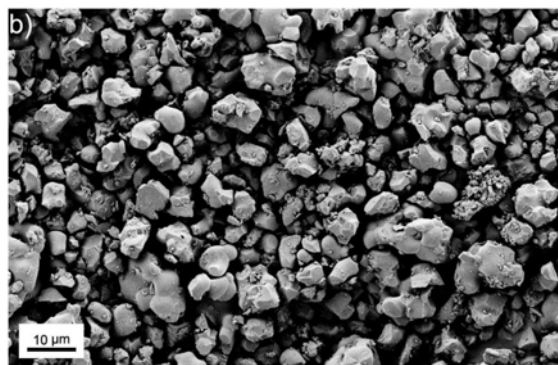
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54)发明名称

一种有机镧盐/稀土铝酸铈复合蓝光材料的  
制备方法

(57)摘要

本发明公开了一种有机镧盐/稀土铝酸铈复合蓝光材料的制备方法,通过将有机镧盐与稀土铝酸铈复合,得到一种在黑暗中能够发出420~460nm的蓝光材料。本发明制得的蓝光材料吸收可见光10分钟,在黑暗状态下可持续发光10小时以上,其初始余辉亮度最高可达 $1\sim 2.5\text{cd}/\text{m}^2$ ;该蓝光材料发出的420~460nm蓝光是三基色的一种,与红光材料和绿光材料中的一种或者两种复配就可以制备出任何一种复色的稀土发光材料,能扩大稀土发光材料,特别是稀土铝酸铈蓝光纤维用发光材料的应用范围,可用于蓝光材料制品或蓝光纤的原料。



1. 一种有机镱盐/稀土铝酸铈复合蓝光材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

(1) 将稀土铝酸铈以1:(0.01~0.03)的固液比分散到无水乙醇中,磁力搅拌后添加稀土铝酸铈重量2%~4%的硅烷偶联剂,再次磁力搅拌后得到稀土铝酸铈分散液,用真空抽滤装置对稀土铝酸铈分散液抽滤洗涤多次,烘干后得到经硅烷改性的稀土铝酸铈,备用;

(2) 首先,在二甲基甲酰胺溶液中依次添加环氧树脂和有机镱盐,再加入步骤(1)得到的经硅烷改性的稀土铝酸铈,得到胶液,其中,经硅烷改性的稀土铝酸铈与二甲基甲酰胺溶液的固液比为1:(0.015~0.030),环氧树脂的添加量为经硅烷改性的稀土铝酸铈重量的0.3%~0.5%,有机镱盐的添加量为经硅烷改性的稀土铝酸铈重量的1%~3%;然后,对胶液磁力搅拌后用无水乙醇抽滤洗涤多次,在紫外灯下照射后放入烘箱中烘干,即得到有机镱盐/稀土铝酸铈复合蓝光材料。

2. 根据权利要求1所述的一种有机镱盐/稀土铝酸铈复合蓝光材料的制备方法,其特征在于,步骤(1)中先后两次磁力搅拌的时间分别为25min~45min和90min~150min,步骤(2)中磁力搅拌的时间为90min~150min。

3. 根据权利要求1所述的一种有机镱盐/稀土铝酸铈复合蓝光材料的制备方法,其特征在于,步骤(2)中紫外灯照射时间为8min~15min。

4. 根据权利要求1所述的一种有机镱盐/稀土铝酸铈复合蓝光材料的制备方法,其特征在于,所述的环氧树脂为双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、多酚型缩水甘油醚环氧树脂、脂肪族缩水甘油醚环氧树脂或者缩水甘油酯型环氧树脂。

5. 根据权利要求1所述的一种有机镱盐/稀土铝酸铈复合蓝光材料的制备方法,其特征在于,所述的硅烷偶联剂为3-氨基丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷或者 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。

6. 根据权利要求1所述的一种有机镱盐/稀土铝酸铈复合蓝光材料的制备方法,其特征在于,所述的有机镱盐为二芳基碘镱盐、三芳基硫镱盐或者烷基碘镱盐。

7. 根据权利要求1所述的一种有机镱盐/稀土铝酸铈复合蓝光材料的制备方法,其特征在于,所述的有机镱盐的粒径 $\leq 10\mu\text{m}$ 。

## 一种有机镱盐/稀土铝酸铈复合蓝光材料的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明属于功能材料技术领域,具体涉及一种在黑暗中能够发出420~460nm的蓝光的有机镱盐/稀土铝酸铈复合蓝光材料的制备方法。

### 背景技术

[0002] 稀土铝酸铈发光材料是一种新型的环保节能型材料,具有余辉性能出众、耐紫外线辐射和化学性能稳定等优势,是目前为止研究最多、应用最广、发光性能最好的蓄光型发光材料,因其在黑暗中或夜晚具有良好的发光性能得到广泛应用。但是,其发射光波长位于520~540nm,光谱分布在黄绿色光区,发光颜色单调成为限制其应用的一大问题。

[0003] 余辉亮度是衡量发光材料发光性能的关键因素。现有的蓝光材料主要有金属硫化物和硅酸盐,相对于铝酸盐体系的发光材料,其初始余辉亮度较低,发光性能较差。

[0004] 因此,寻找一种可将长波转换为短波的下转换材料具有重要的研究价值及现实意义。鉴于此,本发明提出一种在黑暗中能够发出420~460nm的蓝光的有机镱盐/稀土铝酸铈复合蓝光材料的制备方法。

### 发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题是提供一种有机镱盐/稀土铝酸铈复合蓝光材料的制备方法。

[0006] 本发明解决上述技术问题所采用的技术方案为:一种有机镱盐/稀土铝酸铈复合蓝光材料的制备方法,包括以下步骤:

(1)将稀土铝酸铈以1:(0.01~0.03)的固液比分散到无水乙醇中,磁力搅拌后添加稀土铝酸铈重量2%~4%的硅烷偶联剂,再次磁力搅拌后得到稀土铝酸铈分散液,用真空抽滤装置对稀土铝酸铈分散液抽滤洗涤多次,烘干后得到经硅烷改性的稀土铝酸铈,备用;

(2)首先,在二甲基甲酰胺溶液中依次添加环氧树脂和有机镱盐,再加入步骤(1)得到的经硅烷改性的稀土铝酸铈,得到胶液,其中,经硅烷改性的稀土铝酸铈与二甲基甲酰胺溶液的固液比为1:(0.015~0.030),环氧树脂的添加量为经硅烷改性的稀土铝酸铈重量的0.3%~0.5%,有机镱盐的添加量为经硅烷改性的稀土铝酸铈重量的1%~3%;然后,对胶液磁力搅拌后用无水乙醇抽滤洗涤多次,在紫外灯下照射后放入烘箱中烘干,即得到有机镱盐/稀土铝酸铈复合蓝光材料。

[0007] 稀土铝酸铈发光材料表面极易吸附一层水膜,影响其发光性能。本发明制备方法通过硅烷偶联剂与稀土铝酸铈表面的亲水基团(即羟基)反应,对稀土铝酸铈进行改性,形成氢键并缩合成 SiO-M 共价键(M 表示稀土铝酸铈颗粒表面)。同时,各硅烷分子的硅醇又相互缔合聚集形成网状结构的薄膜覆盖在稀土铝酸铈颗粒的表面,使稀土铝酸铈表面有机化。

[0008] 有机镱盐是一种具有优异光转换性能的感光材料,能够吸收辐射能,引发电子发生跃迁,从而实现制得的有机镱盐/稀土铝酸铈复合蓝光材料在黑暗中发蓝色光的目的。

[0009] 本发明利用有机镱盐所具有的光引发活性高且耐高温稳定性好的特点,通过共混包覆处理引发稀土铝酸铈颗粒光色产生蓝移。其引发原理是有机镱盐分子中含有共轭高分子体系的物质,它们能够吸收光能跃迁至激发态,处于激发态的分子可将多余的能量传递给稀土铝酸铈分子,而稀土铝酸铈发光材料属于蓄能发光,因此,稀土铝酸铈发光材料在黑暗状态下接受光照后,有机镱盐可作为发光材料给体部分,其分子中含有的共轭双键生色团能够吸收光能跃迁至激发态,处于激发态的分子可将多余的能量传递给铝酸铈发光材料受体,由于稀土离子特定的电子构型,可以自发吸收光能或从共轭高分子体系中接受能量跃迁到激发态,发射各离子的特征荧光,不同光谱经过叠加干涉后,可达到调节稀土铝酸铈发光材料光谱的目的。

[0010] 作为优选,步骤(1)中先后两次磁力搅拌的时间分别为25min~45min和90min~150min,步骤(2)中磁力搅拌的时间为90min~150min。

[0011] 作为优选,步骤(2)中紫外灯照射时间为8min~15min。

[0012] 作为优选,所述的环氧树脂为双酚A型环氧树脂、双酚F型环氧树脂、多酚型缩水甘油醚环氧树脂、脂肪族缩水甘油醚环氧树脂或者缩水甘油酯型环氧树脂。

[0013] 作为优选,所述的硅烷偶联剂为3-氨基丙基三乙氧基硅烷、 $\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷或者 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷。

[0014] 作为优选,所述的有机镱盐为二芳基碘镱盐、三芳基硫镱盐或者烷基碘镱盐。

[0015] 作为优选,所述的有机镱盐的粒径 $\leq 10\mu\text{m}$ 。粒径 $\leq 10\mu\text{m}$ 的有机镱盐可以作为夜光纤维原料实现应用的目的,保证纺丝顺利进行。

[0016] 与现有技术相比,本发明的优点在于:

1、本发明通过将有机镱盐与稀土铝酸铈复合,得到一种在黑暗中能够发出420~460nm的蓝光材料。最终制得的有机镱盐/稀土铝酸铈复合蓝光材料中,经硅烷改性的稀土铝酸铈作为核心结构,而环氧树脂、有机镱盐和二甲基甲酰胺溶液则是反应中的光引发体系。经紫外光固化后,环氧树脂作为桥梁将有机镱盐和稀土铝酸铈核心紧密连接在一起,同时可参与引发有机镱盐中的共轭结构产生光质子,从而发出特定颜色的光,进而起到对稀土铝酸铈发光材料光色调节的作用。

[0017] 2、本发明制得的蓝光材料吸收可见光10分钟,在黑暗状态下可持续发光10小时以上,其初始余辉亮度最高可达 $1\sim 2.5\text{cd}/\text{m}^2$ ;该蓝光材料发出的420~460nm蓝光是三基色的一种,与红光材料和绿光材料中的一种或者两种复配就可以制备出任何一种复色的稀土发光材料,能扩大稀土发光材料,特别是稀土铝酸铈蓝光纤维用发光材料的应用范围,可用于蓝光材料制品或蓝光纤维的原料。

## 附图说明

[0018] 图1为实施例1中稀土铝酸铈改性前的稀土铝酸铈的扫描电镜图;

图2为实施例1中经硅烷改性的稀土铝酸铈的扫描电镜图;

图3为实施例1中制得的有机镱盐/稀土铝酸铈复合蓝光材料的扫描电镜图;

图4为实施例1中制得的有机镱盐/稀土铝酸铈复合蓝光材料的荧光光谱图;

图5为本发明制得的有机镱盐/稀土铝酸铈复合蓝光材料的光引发原理图。

## 具体实施方式

[0019] 以下结合附图实施例对本发明作进一步详细描述。

[0020] 实施例1的有机镱盐/稀土铝酸锶复合蓝光材料的制备方法,包括以下步骤:

(1)将稀土铝酸锶( $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ )以1:0.01的固液比分散到无水乙醇中,磁力搅拌25min后添加稀土铝酸锶重量3%的硅烷偶联剂,再次磁力搅拌140min后得到稀土铝酸锶分散液,用真空抽滤装置对稀土铝酸锶分散液抽滤洗涤多次,烘干后得到经硅烷改性的稀土铝酸锶,备用;

(2)首先,在二甲基甲酰胺溶液中依次添加环氧树脂和有机镱盐,再加入步骤(1)得到的经硅烷改性的稀土铝酸锶,得到胶液,其中,经硅烷改性的稀土铝酸锶与二甲基甲酰胺溶液的固液比为1:0.015,环氧树脂的添加量为经硅烷改性的稀土铝酸锶重量的0.4%,有机镱盐的添加量为经硅烷改性的稀土铝酸锶重量的2%;然后,对胶液磁力搅拌150min后用无水乙醇抽滤洗涤多次,在紫外灯下照射9min后放入烘箱中烘干,即得到实施例1的有机镱盐/稀土铝酸锶复合蓝光材料。

[0021] 实施例1中,环氧树脂为双酚A型环氧树脂,硅烷偶联剂为KH550型3-氨基丙基三乙氧基硅烷,有机镱盐为三芳基硫镱六氟锑酸盐。

[0022] 实施例2的有机镱盐/稀土铝酸锶复合蓝光材料的制备方法,包括以下步骤:

(1)将稀土铝酸锶( $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ )以1:0.03的固液比分散到无水乙醇中,磁力搅拌30min后添加稀土铝酸锶重量2%的硅烷偶联剂,再次磁力搅拌120min后得到稀土铝酸锶分散液,用真空抽滤装置对稀土铝酸锶分散液抽滤洗涤多次,烘干后得到经硅烷改性的稀土铝酸锶,备用;

(2)首先,在二甲基甲酰胺溶液中依次添加环氧树脂和有机镱盐,再加入步骤(1)得到的经硅烷改性的稀土铝酸锶,得到胶液,其中,经硅烷改性的稀土铝酸锶与二甲基甲酰胺溶液的固液比为1:0.02,环氧树脂的添加量为经硅烷改性的稀土铝酸锶重量的0.3%,有机镱盐的添加量为经硅烷改性的稀土铝酸锶重量的1%;然后,对胶液磁力搅拌120min后用无水乙醇抽滤洗涤多次,在紫外灯下照射10min后放入烘箱中烘干,即得到实施例2的有机镱盐/稀土铝酸锶复合蓝光材料。

[0023] 实施例2中,环氧树脂为多酚型缩水甘油醚环氧树脂,硅烷偶联剂为KH570型 $\gamma$ -甲基丙烯酰氧基丙基三甲氧基硅烷,有机镱盐为二芳基碘镱盐。

[0024] 实施例3的有机镱盐/稀土铝酸锶复合蓝光材料的制备方法,包括以下步骤:

(1)将稀土铝酸锶( $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ )以1:0.02的固液比分散到无水乙醇中,磁力搅拌45min后添加稀土铝酸锶重量4%的硅烷偶联剂,再次磁力搅拌100min后得到稀土铝酸锶分散液,用真空抽滤装置对稀土铝酸锶分散液抽滤洗涤多次,烘干后得到经硅烷改性的稀土铝酸锶,备用;

(2)首先,在二甲基甲酰胺溶液中依次添加环氧树脂和有机镱盐,再加入步骤(1)得到的经硅烷改性的稀土铝酸锶,得到胶液,其中,经硅烷改性的稀土铝酸锶与二甲基甲酰胺溶液的固液比为1:0.03,环氧树脂的添加量为经硅烷改性的稀土铝酸锶重量的0.5%,有机镱盐的添加量为经硅烷改性的稀土铝酸锶重量的3%;然后,对胶液磁力搅拌150min后用无水乙醇抽滤洗涤多次,在紫外灯下照射12min后放入烘箱中烘干,即得到实施例3的有机镱盐/

稀土铝酸锶复合蓝光材料。

[0025] 实施例3中,有机镱盐的粒径 $\leq 10\mu\text{m}$ ;环氧树脂为缩水甘油酯型环氧树脂,硅烷偶联剂为KH560型 $\gamma$ -缩水甘油醚氧丙基三甲氧基硅烷,有机镱盐为烷基碘镱盐。

[0026] 实施例1中稀土铝酸锶改性前的稀土铝酸锶的扫描电镜图见图1,实施例1中经硅烷改性的稀土铝酸锶的扫描电镜图见图2,实施例1中制得的有机镱盐/稀土铝酸锶复合蓝光材料的扫描电镜图见图3。

[0027] 图4为实施例1中制得的有机镱盐/稀土铝酸锶复合蓝光材料的荧光光谱图。图4中,横坐标为波长,单位为nm;纵坐标为相对强度,单位为a.u.。

[0028] 图5为本发明制得的有机镱盐/稀土铝酸锶复合蓝光材料的光引发原理图:有机镱盐中共轭高分子给体(THFS)到稀土铝酸锶( $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ )发光材料受体的能量转移导致荧光发射蓝移。

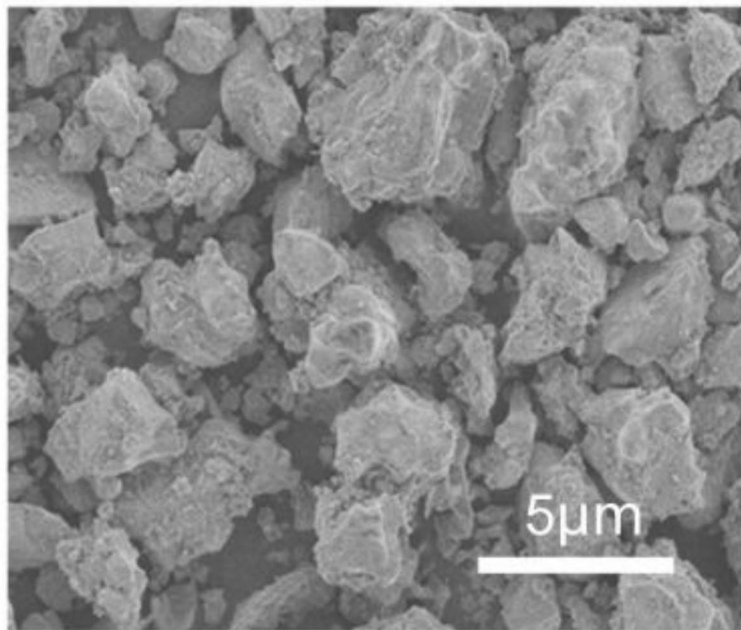


图1

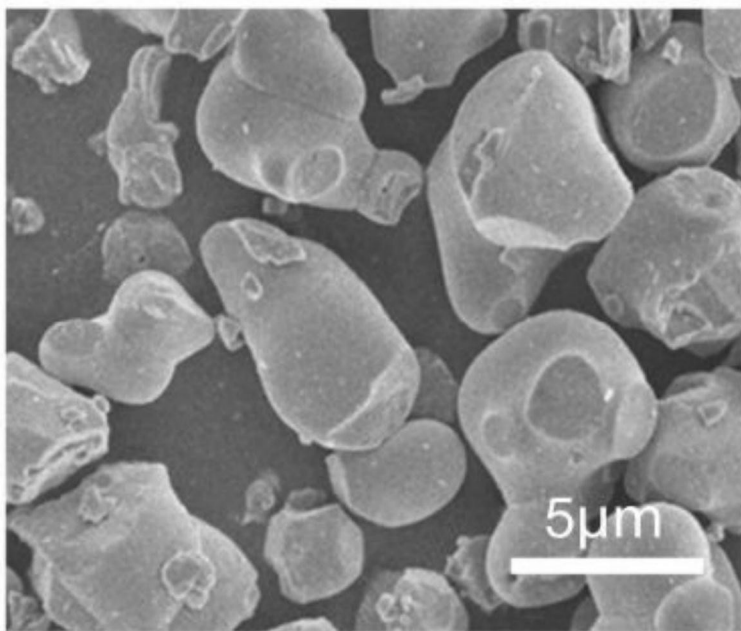


图2

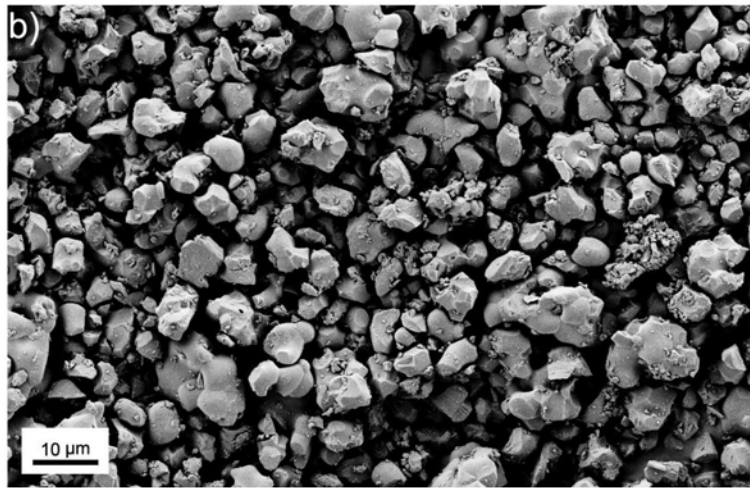


图3

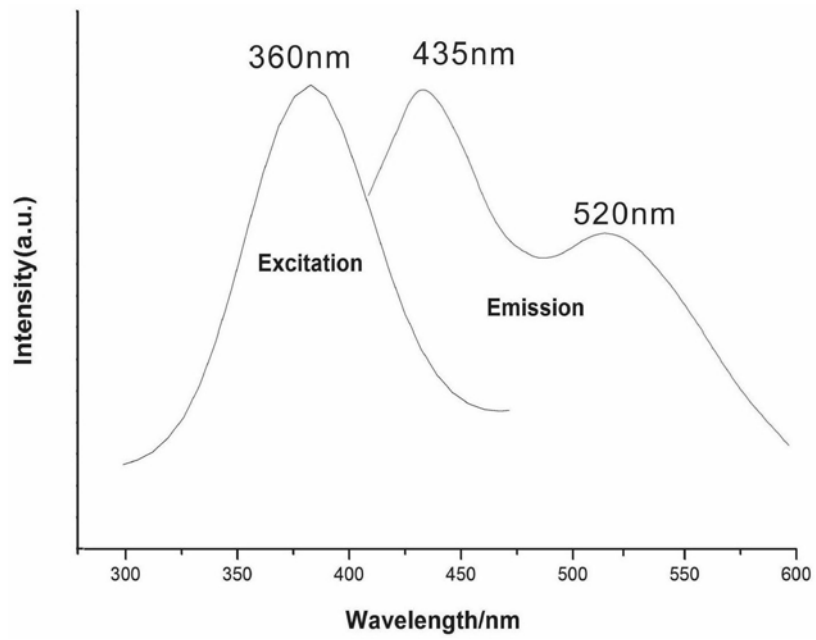


图4

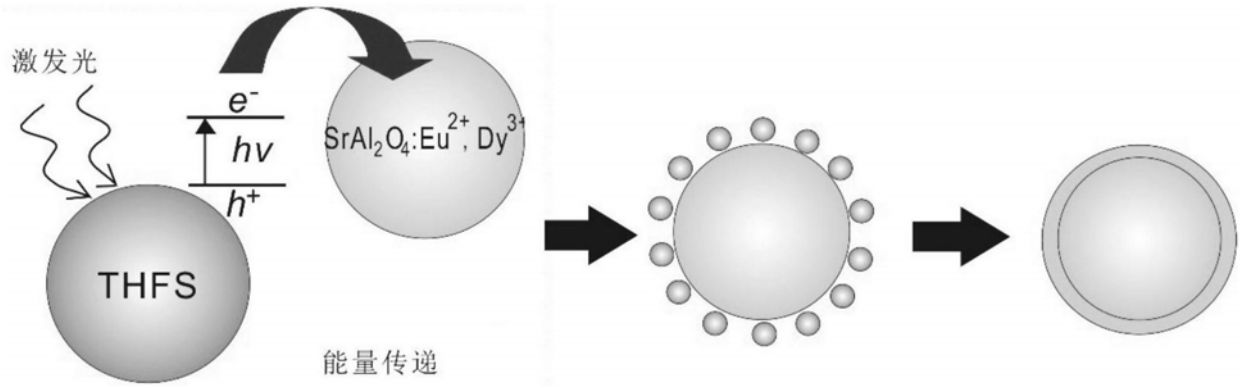


图5

专利名称(译)	一种有机镧盐/稀土铝酸铈复合蓝光材料的制备方法		
公开(公告)号	<a href="#">CN109021964A</a>	公开(公告)日	2018-12-18
申请号	CN201810734579.2	申请日	2018-07-06
[标]申请(专利权)人(译)	宁波大学		
申请(专利权)人(译)	宁波大学		
当前申请(专利权)人(译)	宁波大学		
[标]发明人	李婧		
发明人	李婧		
IPC分类号	C09K11/02 C09K11/80		
CPC分类号	C09K11/02 C09K11/7706		
代理人(译)	谢潇		
外部链接	<a href="#">Espacenet</a> <a href="#">SIPO</a>		

摘要(译)

本发明公开了一种有机镧盐/稀土铝酸铈复合蓝光材料的制备方法，通过将有机镧盐与稀土铝酸铈复合，得到一种在黑暗中能够发出420~460nm的蓝光材料。本发明制得的蓝光材料吸收可见光10分钟，在黑暗状态下可持续发光10小时以上，其初始余辉亮度最高可达1~2.5cd/m<sup>2</sup>；该蓝光材料发出的420~460nm蓝光是三基色的一种，与红光材料和绿光材料中的一种或者两种复配就可以制备出任何一种复色的稀土发光材料，能扩大稀土发光材料，特别是稀土铝酸铈蓝光纤维用发光材料的应用范围，可用于蓝光材料制品或蓝光纤的原料。

