

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09K 11/73 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200610016562.0

[43] 公开日 2006年9月20日

[11] 公开号 CN 1834199A

[22] 申请日 2006.1.24

[21] 申请号 200610016562.0

[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 5625 号

[72] 发明人 林 君 林崔昆

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
代理人 马守忠

权利要求书 1 页 说明书 4 页

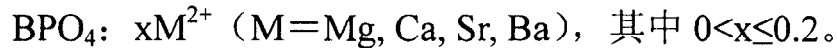
[54] 发明名称

蓝白色发光材料及其制备方法

[57] 摘要

本发明属于一类蓝白色发光材料及其制备方法。化学表达式为： $\text{BPO}_4: x\text{M}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)，其中 $0 < x \leq 0.2$ 。选择 H_3BO_3 ， $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ，甘油作为原料，选择二价碱土金属离子 (Mg^{2+} ， Ca^{2+} ， Sr^{2+} ， Ba^{2+}) 作为掺杂离子，选择聚乙二醇作为防止离子团聚的表面活性剂。按化学计量比将原料混和得到透明的溶胶，将得到的溶胶烘干成凝胶，放于程序升温炉中升温至 450°C ，恒温 2 ~ 4 小时；再以 $180^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速度升至 $800^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ ，烧结 3 ~ 8 小时，即可得到发光材料，从而代替了镧系离子和其他有毒的过渡金属离子。所制备的材料颗粒尺寸 100 ~ 150nm，大小均匀，在 250 ~ 400nm 紫外光激发下，室温有很强的蓝白光。工艺简单，原料易得，发光性能良好。

1、蓝白色发光材料，其特征在于其化学表达式为：



2. 如权利要求 1 的所述的蓝白色发光材料的制备方法，其特征在于：选择 H_3BO_3 ， $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ ，甘油作为原料；选择二价碱土金属离子 Mg^{2+} ， Ca^{2+} ， Sr^{2+} ， Ba^{2+} 作为掺杂离子；选择聚乙二醇作为防止离子团聚的表面活性剂；

其制备步骤和条件如下：

在室温下配置溶液 1：将 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 和 $\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$)加入 0.5~3mol/L 的 HNO_3 水溶液中， $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 、 $\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ($\text{M}=\text{Mg}, \text{Ca}, \text{Sr}, \text{Ba}$) 和 HNO_3 的摩尔比为 1: x: y, $0 < x \leq 0.2$, $2 \leq y \leq 6$, 剧烈搅拌；

在室温下配置溶液 2：把摩尔比为 8: 16~40: 1~4 的 H_3BO_3 、甘油和聚乙二醇油，加入体积比 1: 4 的水/乙醇溶液中，搅拌均匀；

按 H_3BO_3 与 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 摩尔比 1.2~1.8: 1 将溶液 1 加入溶液 2 中混和均匀，搅拌 3~6 小时得到透明的溶胶，将得到的溶胶在 100-120°C 烘干成凝胶，然后放于程序升温炉中以 60°C~180 °C /h 的速度升温至 450°C，恒温 2~4 小时，最后以 60°C~180°C/h 的速度升温至所需温度 800°C~1000°C，在此温度烧结 3~8 小时，即可得到蓝白色发光材料。

蓝白色发光材料及其制备方法

技术领域:

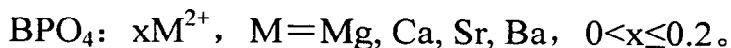
本发明属于一类蓝白色发光材料的制备方法。

背景技术:

作为无机固体功能材料,发光材料在国民经济和人们日常生活中起着不可代替的作用,已经被广泛的应用在照明设备,彩色电视荧光屏和大屏幕彩色显示板、电脑显示器、X射线增感屏、X射线断层扫描(CT)医疗诊断技术&荧光免疫检测分析等诸方面。此外,发光材料也应用在冶金(金属材料或容器的 γ 射线探伤无损检测系统中的荧光屏或闪烁体)、农业(捕杀棉铃虫的黑光灯)、医疗卫生(健康射线灯)、国防(示波器和雷达显示屏)等领域。大多数荧光材料需要用昂贵的汞灯进行激发。此外,荧光灯粉和阴极射线发光粉中的激活离子都是价格昂贵、环境有害的金属离子如银、镉和稀土离子等。因此获得价格低廉、环境友好、发光效率高的新型发光材料是目前发光工作者竞相追逐的目标之一。

发明内容:本发明的一个目的是提供一类价格低廉、环境友好的新型发光材料;另一个目的是提供一种制备这类新型发光材料的方法。本发明选择 H_3BO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 甘油作为原料,选择二价碱土金属离子 Mg^{2+} , Ca^{2+} , Sr^{2+} , Ba^{2+} 作为掺杂离子,选择聚乙二醇作为防止离子团聚的表面活性剂,用溶胶-凝胶法制备这类发光材料。这类发光材料具有组成简单,合成方便、价格低廉和环境友好等特点。

本发明的蓝白色发光材料化学表达式为:



本发明蓝白色发光材料的制备方法如下:

原材料为: 纯度为分析纯的 H_3BO_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Ca}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Sr}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$, 甘油, 柠檬酸和聚乙二醇(20000); 溶剂为硝酸、水和乙醇。

制备步骤和条件为: 室温下制配溶液 1 和溶液 2。

溶液 1: 将 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 和 $\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ($\text{M}=\text{Mg, Ca, Sr Ba}$) 加入 0.5~3mol/L 的 HNO_3 水溶液中, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, $\text{M}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ ($\text{M}=\text{Mg, Ca, Sr Ba}$) 和 HNO_3 的摩尔比为 1: x: y, $0 < x \leq 0.2$, $2 \leq y \leq 6$, 剧烈搅拌。

溶液 2: 把摩尔比为 8: 16~40: 1~4 的 H_3BO_3 、甘油和聚乙二醇油, 加入体积比 1: 4 的水/乙醇溶液中, 搅拌均匀。

按 H_3BO_3 与 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 摩尔比 1.2~1.8: 1 将溶液 1 加入溶液 2 中混和均匀, 搅拌 3~6 小时得到透明的溶胶。将得到的溶胶在 100-120°C 烘干成凝胶, 然后放于程序升温炉中以 60°C~180 °C /h 的速度升温至 450°C, 恒温 2~4 小时。最后以 60°C~180°C/h 的速度升温至 800°C~1000°C, 烧结 3~8 小时, 即可得到的蓝白色发光材料。

本发明制备的环境友好发光材料为 BPO_4 掺杂的二价碱土金属离子, 从而代替了镧系离子和其他有毒的过渡金属离子。所制备的材料颗粒尺寸 100~150nm, 大小均匀, 激发范围宽 (250~400nm), 在波长 254 和 365 纳米紫外光光源激发下室温观察到很强的蓝白光, 工艺过程简单, 合成方便, 原料易得, 发光性能良好。

本发明提供的实施例如下:

实施例 1: BPO₄: 0.06Ba²⁺ 蓝白色发光材料的制备

首先在室温下配制溶液 1 和溶液 2。

溶液 1: 将 8mmol (1.0565g) (NH₄)₂HPO₄ 和 0.48mmol (0.1177g) Ba(CH₃COO)₂ 加入 32ml 摩尔浓度为 0.5mol/L 的 HNO₃ 水溶液中, 剧烈搅拌。

溶液 2: 将 12mmol(0.7420g)H₃BO₃、24mmol(2.208g)甘油和 1.5mmol(3g) 聚乙二醇加入到 50ml 体积比 1: 4 为水和乙醇混合溶液中, 搅拌均匀。

按 H₃BO₃ 与(NH₄)₂HPO₄ 摩尔比 1.5: 1 将溶液 1 加入溶液 2 中混和均匀, 搅拌 3 小时后得到透明的溶胶, 将得到的溶胶在 100°C 烘干成凝胶后, 然后放于程序升温炉中以 60°C/h 的速度升温至 450°C, 恒温 2 小时。最后以 60°C/h 的速度升温至所需温度 1000°C, 在此温度烧结 3 小时, 即可得到蓝白色发光材料。

实施例 2: BPO₄: 0.2Ca²⁺ 蓝白色发光材料的制备

首先在室温下配置溶液 1 和溶液 2。

溶液 1: 将 16mmol (2.1130g) (NH₄)₂HPO₄ 和 3.2mmol (5.056g) Ca(CH₃COO)₂ 加入 32ml 摩尔浓度为 3mol/L 的 HNO₃ 水溶液中, 剧烈搅拌。

溶液 2: 将 24mmol (1.4840g) H₃BO₃、120mmol (11.040g) 甘油和 12mmol (24g) 聚乙二醇加入到 100ml 体积比 1: 4 为水和乙醇混合溶液中, 搅拌均匀。

按 H₃BO₃ 与(NH₄)₂HPO₄ 摩尔比 1.5: 1 将溶液 1 加入溶液 2 混和均匀, 搅拌 6 小时后得到透明的溶胶, 将得到的溶胶在 120°C 烘干成凝胶后, 然后放于程序升温炉中以 180°C/h 的速度升温至 450°C, 恒温 4 小时。最后以 180°C/h 的速度升温至所需温度 900°C, 在此温度烧结 8 小时, 即可得到蓝白色发光材料。

实施例 3: BPO₄: 0.10Sr²⁺ 蓝白色发光材料的制备

首先在室温下配置溶液 1 和溶液 2。

溶液 1: 将 8mmol (1.0565g) (NH₄)₂HPO₄ 和 0.80mmol (0.1645g) Sr(CH₃COO)₂ 加入 24ml 摩尔浓度为 1mol/L 的 HNO₃ 水溶液中, 剧烈搅拌。

溶液 2: 将 9.6mmol (0.5936g) H_3BO_3 、28.8mmol (2.6496g) 甘油和 2.4mmol (4.8g) 聚乙二醇加入到 50ml 体积比 1: 4 为水和乙醇混合溶液中, 搅拌均匀。

按 H_3BO_3 与 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 摩尔比 1.2: 1 将溶液 1 加入溶液 2 中混和均匀, 搅拌 4 小时后得到透明的溶胶, 将得到的溶胶在 100°C 烘干成凝胶后, 然后放于程序升温炉中以 $120^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速度升温至 450°C , 恒温 3 小时。最后以 $120^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速度升温至所需温度 1000°C , 在此温度烧结 5 小时, 即可得到蓝白色发光材料。

实施例 4: BPO_4 : 0.12Mg^{2+} 蓝白色发光材料的制备

首先在室温下配置溶液 1 和溶液 2。

溶液 1: 将 8mmol (1.0565g) $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 和 0.96mmol (0.1363g) $\text{Mg}(\text{CH}_3\text{COO})_2$ 加入 20ml 摩尔浓度为 2mol/L 的 HNO_3 水溶液中, 剧烈搅拌。

溶液 2: 将 14.4mmol (0.8904g) H_3BO_3 、57.6mmol (5.2992g) 甘油和 5.4mmol (10.8g) 聚乙二醇加入到 50ml 体积比 1: 4 为水和乙醇混合溶液中, 搅拌均匀。

按 H_3BO_3 与 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 摩尔比 1.8: 1 将溶液 1 加入溶液 2 中混和均匀, 搅拌 5 小时后得到透明的溶胶, 将得到的溶胶在 110°C 烘干成凝胶后, 然后放于程序升温炉中以 $120^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速度升温至 450°C , 恒温 4 小时。最后以 $120^\circ\text{C}/\text{h}$ 的速度升温至所需温度 800°C , 在此温度烧结 7 小时, 即可得到蓝白色发光材料。