



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102719241 B

(45) 授权公告日 2015. 08. 05

(21) 申请号 201210216923. 1

Bull. ». 1969,

(22) 申请日 2012. 06. 28

G. D. Guseinov 等. STRUCTURAL AND

(73) 专利权人 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

PHYSICAL PROPERTIES OF THREE-COMPONENT
CdInS₂ (Se₂, Te₂) COMPOUNDS. 《Mat. Res.
Bull. ». 1969,

(72) 发明人 杨秀荣 冯建 杨帆

审查员 狄延鑫

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限
公司 11227

代理人 魏晓波

(51) Int. Cl.

C09K 11/62(2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101585515 , 2009. 11. 25,

G. D. Guseinov 等. STRUCTURAL AND
PHYSICAL PROPERTIES OF THREE-COMPONENT
CdInS₂ (Se₂, Te₂) COMPOUNDS. 《Mat. Res.

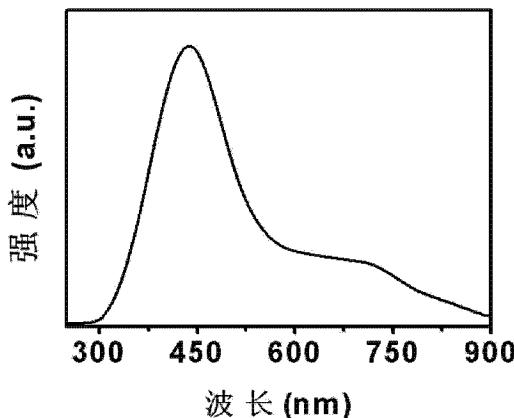
权利要求书1页 说明书5页 附图1页

(54) 发明名称

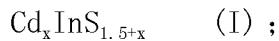
一种荧光发光材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供一种荧光发光材料，具有式(I)所示的原子比： $\text{Cd}_x\text{InS}_{1.5+x}$ (I)。本发明还提供了一种荧光发光材料的制备方法为在惰性气体氛围内，含 Cd 的化合物、含 In 的化合物、硫粉与有机包覆剂在液态烯烃中反应，得到具有式(I)所示的原子比的荧光发光材料。本发明提供的荧光发光材料受紫外光激发后，发射白光。由于所述荧光发光材料组分单一，可以有效避免自吸收、散射和能量转移，因而本发明提供的荧光发光材料受紫外激发后，发光效率高。实验结果表明，本发明提供的荧光发光材料受紫外光激发后，其色坐标位于色度图的白光区域。另外，本发明荧光发光材料的制备方法简单，得到的荧光发光材料分散性及稳定性好。



1. 一种荧光发光材料, 具有式 (I) 所示的原子比:

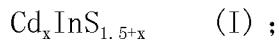


其中, $0 < x < 1$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的荧光发光材料, 其特征在于, $0.2 \leq x \leq 0.8$ 。

3. 一种荧光发光材料的制备方法, 包括以下步骤:

在惰性气体氛围内, 含 Cd 的化合物、含 In 的化合物、硫粉与有机包覆剂在液态烯烃中反应, 得到具有式 (I) 所示的原子比的荧光发光材料:



其中, $0 < x < 1$ 。

4. 根据权利要求 3 所述的制备方法, 其特征在于, 所述含 Cd 的化合物为硝酸镉、氯化镉、碘化镉、乙酸镉和乙酰丙酮镉中的一种或多种。

5. 根据权利要求 3 所述的制备方法, 其特征在于, 所述含 In 的化合物为硝酸铟、氯化铟、碘化铟、乙酸铟和乙酰丙酮铟中的一种或多种。

6. 根据权利要求 3 所述的制备方法, 其特征在于, 所述液态烯烃为 C13 ~ C23 的烯烃。

7. 根据权利要求 3 所述的制备方法, 其特征在于, 所述有机包覆剂为油酸、硬脂酸、三辛基膦、三辛基氧化膦、十二烷基胺、十六烷基胺和十二烷基硫醇中的一种或几种。

8. 根据权利要求 7 所述的制备方法, 其特征在于, 所述有机包覆剂的摩尔量与所述含 Cd 的化合物和含 In 的化合物的摩尔总量之比为 1 ~ 20 : 1。

9. 根据权利要求 3 ~ 8 任意一项所述的制备方法, 其特征在于, 所述反应的温度为 150 ~ 280°C, 时间为 0.5 ~ 100 分钟。

一种荧光发光材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及发光材料领域，特别涉及荧光发光材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 白光发光二极管(LED)是一种将电能转化为可见光的半导体器件，具有无毒、寿命长、高效节能、全固态、工作电压低、抗震性强及安全性好等优点，目前已经在液晶显示器背光源、指示灯、普通照明灯诸多领域得到应用，并将取代目前使用的各式灯泡和荧光灯成为新一代绿色照明光源，对节能、环保、提高人民的生活质量等方面具有广泛而深远的意义。

[0003] 现有技术公开了多种白光 LED 的调配方法，主要包括以下三种：

[0004] (1)多晶片混光技术：分别把红、蓝和绿三晶片或蓝光和黄光双晶片固定于同一封装体内部，再经由调整各晶片的电流大小，调整各晶片的出光量来控制混光比例，以达到混成白光的目标；

[0005] (2)在蓝光 LED 的周围充混有黄光 YAG(Yttrium Aluminum Garnet) 荧光粉，并使用波长为 400~530nm 的蓝光 LED，发出光线激发黄光 YAG 荧光粉产生黄色光，同时也与原本的蓝光混合，进而形成蓝黄混合的二波长白光；

[0006] (3)以紫外光 InGaN 管芯均匀混合的蓝色、绿色和红色荧光粉，使其激发出一定比例的三原色进行混光从而输出白光。

[0007] 其中，由于人类视觉对近紫外光不敏感，因此以第(3)种方式得到的白光 LED 颜色只由荧光粉决定，因此，颜色稳定性、色彩还原性和显色指数高，被认为是新一代白光 LED 的主导。该方法中使用的荧光粉采用蓝色、绿色和红色三种基色荧光粉均匀混合而成。尽管能够通过紫外光激发多种不同颜色的荧光粉，但为获得白色发光，蓝色、绿色和红色三种基色荧光粉的质量比例必须精确调配，且蓝色、绿色和红色三种基色荧光粉之间容易发生光的再吸收和荧光共振能量转移，这种自吸收、散射和能量转移导致最终发出的白光光效低。

发明内容

[0008] 本发明解决的技术问题在于提供一种荧光发光材料，受紫外激发后发出的白光光效较高。

[0009] 本发明提供了一种荧光发光材料，具有式(I)所示的原子比：

[0010] $Cd_xInS_{1.5+x}$ (I)；

[0011] 其中， $0 < x < 1$ 。

[0012] 优选的， $0.2 \leq x \leq 0.8$ 。

[0013] 本发明提供了一种荧光发光材料的制备方法，包括以下步骤：

[0014] 在惰性气体氛围内，含 Cd 的化合物、含 In 的化合物、硫粉与有机包覆剂在液态烃中反应，得到具有式(I)所示的原子比的荧光发光材料：

[0015] $Cd_xInS_{1.5+x}$ (I)；

[0016] 其中， $0 < x < 1$ 。

[0017] 优选的，所述含 Cd 的化合物为硝酸镉、氯化镉、碘化镉、乙酸镉和乙酰丙酮镉中的一种或多种。

[0018] 优选的，所述含 In 的化合物为硝酸铟、氯化铟、碘化铟、乙酸铟和乙酰丙酮铟中的一种或多种。

[0019] 优选的，所述液态烯烃为 C13~C23 的烯烃。

[0020] 优选的，所述有机包覆剂为油酸、硬脂酸、三辛基膦、三辛基氧化膦、十二烷基胺、十六烷基胺和十二烷基硫醇中的一种或几种。

[0021] 优选的，所述有机包覆剂的摩尔量与所述含 Cd 的化合物和含 In 的化合物的摩尔总量之比为 1~20 :1。

[0022] 优选的，其特征在于，所述反应的温度为 150~280℃，时间为 0.5~100 分钟。

[0023] 与现有技术相比，本发明提供的荧光发光材料具有式(I)所示的原子比，其受紫外光激发后，发射白光，发射光谱在 300~900nm 之间。由于所述荧光发光材料组分单一，可以有效避免自吸收、散射和能量转移，因而本发明提供的荧光发光材料受紫外光激发后，发光效率高。实验结果表明，本发明提供的荧光发光材料受紫外光激发后，其色坐标位于色度图的白光区域。另外，本发明荧光发光材料的制备方法简单，得到的荧光发光材料分散性及稳定性好。

附图说明

[0024] 图 1 为实施例 1 制备的荧光发光材料的发射光谱；

[0025] 图 2 为实施例 1 制备的荧光发光材料的透射电镜(TEM)图谱。

具体实施方式

[0026] 为了进一步理解本发明，下面结合实施例对本发明优选实施方案进行描述，但是应当理解，这些描述只是为进一步说明本发明的特征和优点，而不是对本发明权利要求的限制。

[0027] 本发明公开了一种荧光发光材料，具有式(I)所示的原子比：

[0028] $Cd_xInS_{1.5+x}$ (I)；

[0029] 其中， $0 < x < 1$ ，优选为 $0.2 \leq x \leq 0.8$ ，更优选为 $0.3 \leq x \leq 0.6$ 。

[0030] 本发明还公开了一种荧光发光材料的制备方法，包括以下步骤：

[0031] 在惰性气体氛围内，含 Cd 的化合物、含 In 的化合物、硫粉与有机包覆剂在液态烯烃中反应，得到具有式(I)所示的原子比的荧光发光材料：

[0032] $Cd_xInS_{1.5+x}$ (I)；

[0033] 其中， $0 < x < 1$ ，优选为 $0.2 \leq x \leq 0.8$ ，更优选为 $0.3 \leq x \leq 0.6$ 。

[0034] 本发明以含 Cd 的化合物、含 In 的化合物与硫粉为原料，所述含 Cd 的化合物优选为硝酸镉、氯化镉、碘化镉、乙酸镉和乙酰丙酮镉中的一种或多种。

[0035] 所述含 In 的化合物优选为硝酸铟、氯化铟、碘化铟、乙酸铟和乙酰丙酮铟中的一种或多种。

[0036] 本发明将含 Cd 的化合物、含 In 的化合物与硫粉在液态烯烃中反应得到具有式(I)所示的原子比的荧光发光材料。

[0037] 本发明对所述有机包覆剂没有特殊限制，优选为油酸、硬脂酸、三辛基膦、三辛基氧化膦、十二烷基胺、十六烷基胺和十二烷基硫醇中的一种或几种。有机包覆剂可以调节反应体系中各种金属离子的反应活性，并且，有机包覆剂包覆于得到的荧光发光材料表面后，可以调节量子点的粒径和形貌，对荧光发光材料具有稳定作用，使量子点在溶剂中形成稳定的胶体溶液。

[0038] 所述液态烯烃优选为C13~C23的烯烃，更优选为1-十八碳烯。所述液态烯烃的作用为溶解含Cd的化合物、含In的化合物、硫粉及有机包覆剂。由于含Cd的化合物、含In的化合物和有机包覆剂与硫粉在液态烯烃中的溶解性质不同，优选将硫粉与Cd的化合物、含In和有机包覆剂的化合物分别溶于液态烯烃，硫粉溶于液态烯烃后形成硫溶液，本发明对硫的溶解方式没有特殊限制，可以利用超声分散法使硫溶解；Cd的化合物、含In的化合物和有机包覆剂溶于液态烯烃后形成透明溶液，所述有机包覆剂的摩尔量与所述含Cd的化合物和含In的化合物的摩尔总量之比优选为1~20:1，更优选为1~10:1，最优选为5~10:1。将所述硫溶液和透明溶液混合后，即可进行反应。Cd的化合物和含In的化合物溶于液态烯烃的温度优选为80℃~200℃，更优选为100℃~180℃，最优选为120℃~160℃。

[0039] 所述含Cd的化合物和含In的化合物的摩尔总量与硫粉的摩尔量之比为0~2:1。

[0040] 本发明中的惰性气体没有特殊限制，优选为氮气。所述反应的温度优选为150~280℃，更优选为180~260℃，最优选为200~240℃；所述反应的时间优选为0.5~100分钟，更优选为3~80分钟，最优选为5~30分钟。

[0041] 对得到的荧光发光材料的发光情况进行检测，结果表明，本发明制备的荧光发光材料受紫外激发后，其发光处于色度图上的白色区域。

[0042] 本发明提供的荧光发光材料具有式(I)所示的原子比，其受紫外光激发后，发射白光，发射光谱在300~900nm之间。由于所述荧光发光材料组分单一，可以有效避免自吸收、散射和能量转移，因而本发明提供的荧光发光材料受紫外激发后，发光效率高。实验结果表明，本发明提供的荧光发光材料受紫外光激发后，其色坐标位于色度图的白光区域。另外，本发明荧光发光材料的制备方法简单，得到的荧光发光材料分散性及稳定性好。

[0043] 为了进一步理解本发明，下面结合实施例对本发明提供的荧光发光材料进行说明，本发明的保护范围不受以下实施例的限制。

[0044] 实施例中涉及的油酸、乙酸镉、乙酸铟均购自Sigma Aldrich公司；甲醇、1-十八碳烯和三氯甲烷等均购自北京化学试剂公司。

[0045] 实施例1

[0046] 将40mmol硫粉加入80mL1-十八碳烯中，室温下超声分散，使硫粉溶解于1-十八碳烯，得到硫溶液；

[0047] 将0.02mmol乙酸镉、0.1mmol乙酸铟、0.4mmol油酸加入4mL1-十八碳烯中，在氮气保护下加热至190℃溶解，形成透明溶液；

[0048] 将上述透明溶液密封，利用氮气排除空气，并在氮气保护下加热至240℃，保持10分钟，加入0.3mL硫溶液反应3分钟，冷却至室温，即得到荧光发光材料，其原子比为Cd0.2InS1.7。

[0049] 利用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定实施例1制备的荧光发光材料中的金属含量，结果如表1所示，由此可见，本发明实施例1制备得到了荧光发光材料。

[0050] 测定得到的荧光发光材料的发射光谱,计算色坐标,经色度图比对,结果表明,得到的荧光发光材料受紫外激发后发白光。

[0051] 图 1 为实施例 1 制备的荧光发光材料的发射光谱,如果表明, $\text{Cd}_{0.2}\text{InS}_{1.7}$ 纳米材料在 300~900nm 之间都有较强的荧光发射。

[0052] 图 2 为实施例 1 制备的荧光发光材料的透射电镜(TEM)图谱,结果表明,实施例 1 制备得到了分散性较好的荧光发光材料。

[0053] 实施例 2

[0054] 将 40mmol 硫粉加入 80mL 1-十八碳烯中,室温下超声分散,使硫粉溶解于 1-十八碳烯,得到硫溶液;

[0055] 将 0.05mmol 乙酸镉、0.1mmol 乙酸铟、0.4mmol 油酸加入 4mL 1-十八碳烯中,在氮气保护下加热至 190℃ 溶解,形成透明溶液;

[0056] 将上述透明溶液密封,利用氮气排除空气,并在氮气保护下加热至 240℃,保持 10 分钟,加入 0.4mL 硫溶液反应 3 分钟,冷却至室温,即得到荧光发光材料,其原子比为 $\text{Cd}_{0.5}\text{InS}_2$ 。

[0057] 利用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定实施例 2 制备的荧光发光材料中的金属含量,结果如表 1 所示,由此可见,本发明实施例 2 制备得到了荧光发光材料。

[0058] 测定得到的荧光发光材料的发射光谱,计算色坐标,经色度图比对,结果表明,得到的荧光发光材料受紫外激发后发白光。

[0059] 实施例 3

[0060] 将 40mmol 硫粉加入 80mL 1-十八碳烯中,室温下超声分散,使硫粉溶解于 1-十八碳烯,得到硫溶液;

[0061] 将 0.07mmol 乙酸镉、0.1mmol 乙酸铟、0.4mmol 油酸加入 4mL 1-十八碳烯中,在氮气保护下加热至 190℃ 溶解,形成透明溶液;

[0062] 将上述透明溶液密封,利用氮气排除空气,并在氮气保护下加热至 240℃,保持 10 分钟,加入 0.4mL 硫溶液反应 3 分钟,冷却至室温,即得到荧光发光材料,其原子比为 $\text{Cd}_{0.7}\text{InS}_{2.2}$ 。

[0063] 利用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定实施例 2 制备的荧光发光材料中的金属含量,结果如表 1 所示,由此可见,本发明实施例 3 制备得到了荧光发光材料。

[0064] 测定得到的荧光发光材料的发射光谱,计算色坐标,经色度图比对,结果表明,得到的荧光发光材料受紫外激发后发白光。

[0065] 实施例 4

[0066] 将 40mmol 硫粉加入 80mL 1-十八碳烯中,室温下超声分散,使硫粉溶解于 1-十八碳烯,得到硫溶液;

[0067] 将 0.07mmol 硝酸镉、0.1mmol 氯化铟、0.4mmol 十二烷基胺加入 4mL 1-十八碳烯中,在氮气保护下加热至 190℃ 溶解,形成透明溶液;

[0068] 将上述透明溶液密封,利用氮气排除空气,并在氮气保护下加热至 200℃,保持 40 分钟,加入 0.4mL 硫溶液反应 5 分钟,冷却至室温,即得到荧光发光材料,其原子比为 $\text{Cd}_{0.7}\text{InS}_{2.2}$ 。

[0069] 利用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)测定实施例 2 制备的荧光发光材料中的

金属含量,结果如表 1 所示,由此可见,本发明实施例 4 制备得到了荧光发光材料。

[0070] 测定得到的荧光发光材料的发射光谱,计算色坐标,经色度图比对,结果表明,得到的荧光发光材料受紫外激发后发白光。

[0071] 表 1 实施例制备的荧光发光材料中的金属含量的 ICP-MS 检测数据

[0072]

实施例	反应物中 Cd 离子用量 (mmol)	ICP-MS 法检测产物荧光发光材料经过硝酸分解后溶液中金属离子的浓度 (ppm)	
		In	Cd
实施例 1	0.02	1327	251.8
实施例 2	0.05	836.3	389.4
实施例 3	0.07	1115	734.0
实施例 4	0.07	563.5	366.1

[0073] 以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

[0074] 对所公开的实施例的上述说明,使本领域专业技术人员能够实现或使用本发明。对这些实施例的多种修改对本领域的专业技术人员来说将是显而易见的,本文中所定义的一般原理可以在不脱离本发明的精神或范围的情况下,在其它实施例中实现。因此,本发明将不会被限制于本文所示的这些实施例,而是要符合与本文所公开的原理和新颖特点相一致的最宽的范围。

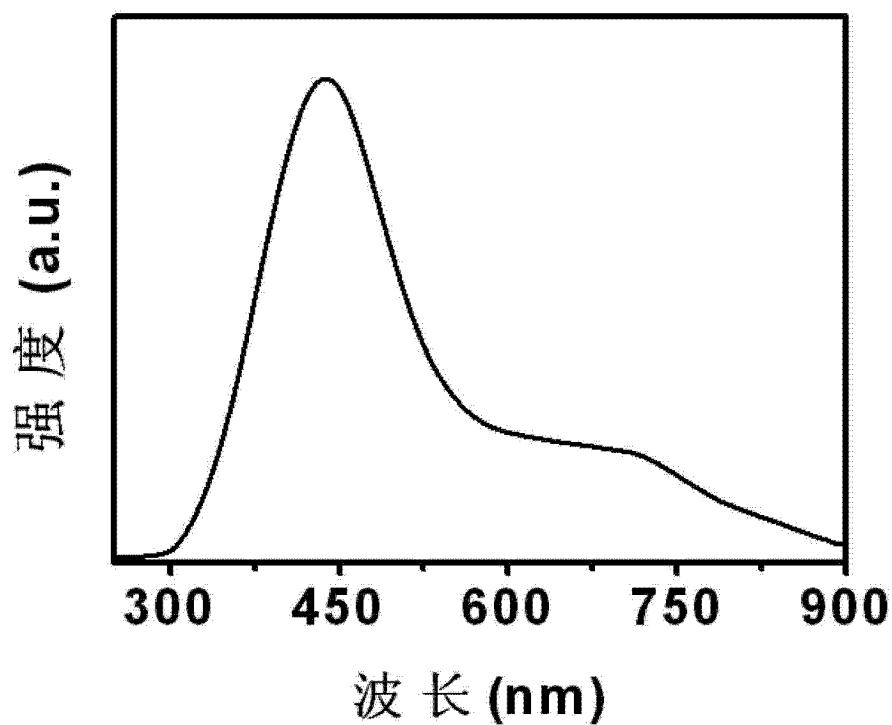


图 1

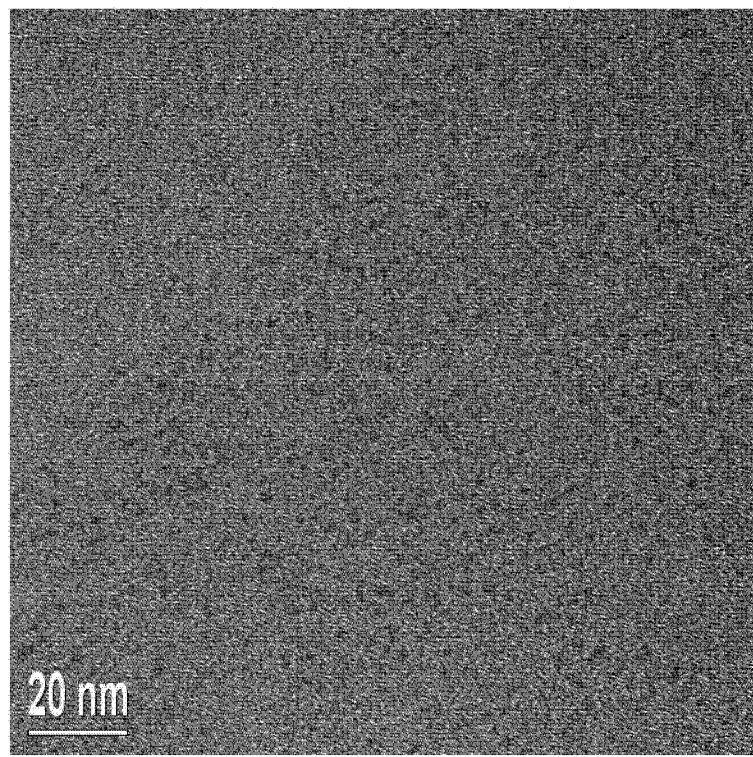


图 2

专利名称(译)	一种荧光发光材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN102719241B	公开(公告)日	2015-08-05
申请号	CN201210216923.1	申请日	2012-06-28
[标]申请(专利权)人(译)	中国科学院长春应用化学研究所		
申请(专利权)人(译)	中国科学院长春应用化学研究所		
当前申请(专利权)人(译)	中国科学院长春应用化学研究所		
[标]发明人	杨秀荣 冯建 杨帆		
发明人	杨秀荣 冯建 杨帆		
IPC分类号	C09K11/62		
代理人(译)	魏晓波		
其他公开文献	CN102719241A		
外部链接	Espacenet Sipo		

摘要(译)

本发明提供一种荧光发光材料，具有式(I)所示的原子比： $CdxInS_{1.5+x}$ (I)。本发明还提供了一种荧光发光材料的制备方法为在惰性气体氛围内，含Cd的化合物、含In的化合物、硫粉与有机包覆剂在液态烯烃中反应，得到具有式(I)所示的原子比的荧光发光材料。本发明提供的荧光发光材料受紫外光激发后，发射白光。由于所述荧光发光材料组分单一，可以有效避免自吸收、散射和能量转移，因而本发明提供的荧光发光材料受紫外光激发后，发光效率高。实验结果表明，本发明提供的荧光发光材料受紫外光激发后，其色坐标位于色度图的白光区域。另外，本发明荧光发光材料的制备方法简单，得到的荧光发光材料分散性及稳定性好。

