



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 107541205 B

(45)授权公告日 2019.11.26

(21)申请号 201710114067.1

(22)申请日 2017.02.28

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 107541205 A

(43)申请公布日 2018.01.05

(73)专利权人 江苏罗化新材料有限公司
地址 226300 江苏省南通市南通高新技术
产业开发区青岛路180号

(72)发明人 罗雪方 张亮 瞿澄 顾强
罗子杰

(74)专利代理机构 深圳市赛恩倍吉知识产权代
理有限公司 44334
代理人 彭辉剑

(51)Int.Cl.
C09K 11/06(2006.01)

(56)对比文件

Qun Tang等.Cation Sensing by a
Luminescent Metal-Organic Framework with
Multiple Lewis Basic Sites.《Inorg.
Chem.》.2013,

Dan-Feng He等.White-light emission by
selectively encapsulating single
lanthanide metal ions into alkaline earth
metal-organic coordination polymers.《Dyes
and Pigments》.2000,

Qun Tang等.Color Tuning and White
Light Emission via in Situ Doping of
Luminescent Lanthanide Metal-Organic
Frameworks.《Inorg. Chem.》.2012,

审查员 曹雪娇

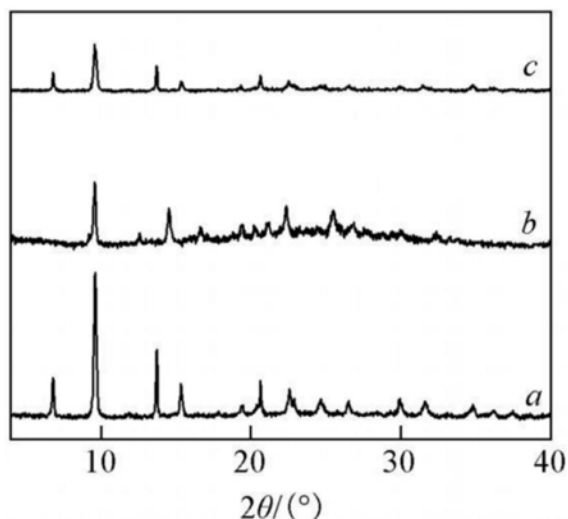
权利要求书1页 说明书4页 附图2页

(54)发明名称

白光发射材料及其制备方法

(57)摘要

本发明提供一种白光发射材料的制备方法,所述方法包括如下步骤:将 $AlCl_3$ 、 H_3BTPCA ,溶于稀盐酸中制得混合溶液;用 $NaOH$ 溶液调节所述混合溶液至弱酸性,升温反应至得到蓝色晶体;将所述蓝色晶体与 $CeCl_3$ 、 $EuCl_3$ 、 NH_4Cl 溶于乙醇水溶液中,升温反应,制得白色沉淀物;将所述白色沉淀物清洗,干燥后得到白光发射材料。本发明提供的白光发射材料因采用将多种稀土离子与金属离子同时与有机配体反应,得到的多稀土离子金属有机配体化合物的占比较多,而有机配体化合物占比较少,并且制备方法操作简单,成本低廉,产率高。



1. 一种白光发射材料的制备方法,其特征在于,所述方法包括如下步骤:
将 AlCl_3 、 H_3BTPCA ,溶于稀盐酸中制得混合溶液;
用 NaOH 溶液调节所述混合溶液至弱酸性,升温反应至得到蓝色晶体;
将所述蓝色晶体与 CeCl_3 、 EuCl_3 、 NH_4Cl 溶于乙醇水溶液中,升温反应,制得白色沉淀物;
将所述白色沉淀物清洗,干燥后得到白光发射材料。
2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述稀盐酸的浓度为 0.1mol/L 。
3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,加入的 AlCl_3 、 H_3BTPCA 的摩尔比例为 $1\sim 2.5:1$ 。
4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述 NaOH 溶液的浓度为 0.1mol/L ,调节所述混合溶液至 pH 值为 $5\sim 6$,升温至 $60\sim 80^\circ\text{C}$ 反应 $5\sim 10\text{h}$ 。
5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,将所述蓝色晶体与 CeCl_3 、 EuCl_3 、 NH_4Cl 升温至 $100\sim 200^\circ\text{C}$,反应 $24\sim 48$ 小时,得到所述白色沉淀。
6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述 CeCl_3 与 EuCl_3 的摩尔比例为 $1:1$ 。
7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述加入的 NH_4Cl 按照 $\text{Al}(\text{BTPCA})(\text{H}_2\text{O})_5$ 、 CeCl_3 、 EuCl_3 摩尔总量的 $100\%\sim 200\%$ 添加。
8. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述乙醇水溶液中乙醇与水的体积比为 $1:1$ 。
9. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,将所述白色沉淀先后用水与无水乙醇清洗 $2\sim 3$ 遍,于 $80\sim 150^\circ\text{C}$ 烘干,制得所述白光发射材料。
10. 一种根据权利要求1的方法制备的白光发射材料,其特征在于:其通式为 $\text{Al}_{2-x-y}(\text{BTPCA})(\text{H}_2\text{O})_5:x\text{Ce}^{3+}:y\text{Eu}^{3+}$;
其中 $x=0.1\sim 0.5$, $y=0.1\sim 0.5$, $x+y<2$ 。

白光发射材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于发光材料领域,特别涉及一种双稀土离子混合的 $\text{Al}_{2-x-y}(\text{BTPCA})(\text{H}_2\text{O})_5:\text{xCe}^{3+}:\text{yEu}^{3+}$ 白光发射材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 传统的发光材料,组成成分或者是有机化合物或者是无机化合物,所以其发光形式单一。而金属有机骨架材料(MOFs)是由金属离子与有机配体配位构筑而成的材料,兼具了有机材料与无机材料两种性能,从而具有发光机制丰富多样、发光波长范围覆盖广、组分可选择强(特别是有机配体组分)以及结构可调控等多重优势,在固体发光材料领域展现出足够诱人的应用前景。目前发光MOFs发射白光主要采用多稀土离子混合的方法,这主要是基于二基色或者三基色原理,组合有机配体的蓝光发射以及稀土离子的红光、绿色发射,从而来实现白光发射,这种方法可设计、颜色可调控性强。目前制备MOFs发射白光材料的方法,主要采用三基色荧光粉配粉,也即分别制备出三种稀土离子碱金属有机配体化合物后,再按一定比例混合配置成多稀土离子碱金属有机配体化合物,这种先生成碱金属有机配体化合物之后再混合的方法导致杂相较多,也即单稀土离子碱金属有机配体化合物的比例较多,而且该方法步骤繁琐,生成成本较高。

发明内容

[0003] 有鉴于此,有必要提供一种制备方法操作简单,成本低廉的白光发射材料及其制备方法。

[0004] 本发明一方面提供一种上述的白光发射材料的制备方法,所述方法包括如下步骤:

[0005] 将 AlCl_3 、 H_3BTPCA ,溶于稀盐酸中制得混合溶液;

[0006] 用 NaOH 溶液调节所述混合溶液至弱酸性,升温反应至得到蓝色晶体;

[0007] 将所述蓝色晶体与 CeCl_3 、 EuCl_3 、 NH_4Cl 溶于乙醇水溶液中,升温反应,制的白色沉淀物;

[0008] 将所述白色沉淀物清洗,干燥后得到所述白光发射材料。

[0009] 本发明另一方面提供一种采用上述方法制备的白光发射材料,其通式为 $\text{Al}_{2-x-y}(\text{BTPCA})(\text{H}_2\text{O})_5:\text{xCe}^{3+}:\text{yEu}^{3+}$;

[0010] 其中 $x=0.1\sim 0.5$, $y=0.1\sim 0.5$, $x+y<2$ 。

[0011] 本发明提供的白光发射材料因采用将多种稀土离子与金属离子同时与有机配体反应,得到的多稀土离子金属有机配体化合物的占比较多,而有机配体化合物占比较少,并且制备方法操作简单,成本低廉,产率高。

附图说明

[0012] 本发明的上述和/或附加的方面和优点从结合下面附图对实施例的描述中将变得

明显和容易理解,其中

[0013] 图1是本发明实施例5中制备的白光发射材料的XRD图谱。

[0014] 图2是本发明实施例5中制备的白光发射材料的红外光谱图。

[0015] 图3是本发明实施例5中制备的白光发射材料的发射光谱图。

具体实施方式

[0016] 下面详细描述本发明的实施例。下面通过参考附图描述的实施例是示例性的,仅用于解释本发明,而不能理解为对本发明的限制。

[0017] 本发明一方面提供一种白光发射材料的制备方法,所述方法包括如下步骤:

[0018] 将 AlCl_3 、 H_3BTPCA (2,4,6-三异哌啶酸-1,3,5-三嗪),溶于稀盐酸中制得混合溶液;

[0019] 用 NaOH 溶液调节所述混合溶液至弱酸性,升温反应至得到蓝色晶体;

[0020] 将所述蓝色晶体与 CeCl_3 、 EuCl_3 、 NH_4Cl 溶于乙醇水溶液中,升温反应,制的白色沉淀物;

[0021] 将所述白色沉淀物清洗,干燥后得到所述白光发射材料。

[0022] 根据本发明的实施例,所述稀盐酸的浓度为 0.1mol/L 。

[0023] 根据本发明的实施例,加入的 AlCl_3 、 H_3BTPCA 的摩尔比例为 $1\sim 2.5:1$ 。

[0024] 根据本发明的实施例,所述 NaOH 溶液的浓度为 0.1mol/L ,调节所述第一溶液至 pH 值为 $5\sim 6$,升温至 $60\sim 80^\circ\text{C}$ 反应 $5\sim 10\text{h}$ 。

[0025] 根据本发明的实施例,将所述蓝色晶体与 CeCl_3 、 EuCl_3 、 NH_4Cl 升温至 $100\sim 200^\circ\text{C}$,反应 $24\sim 48$ 小时,得到所述白色沉淀。

[0026] 根据本发明的实施例,所述 CeCl_3 与 EuCl_3 的摩尔比例为 $1:1$ 。

[0027] 根据本发明的实施例,所述加入的 NH_4Cl 按照 $\text{Al}(\text{BTPCA})(\text{H}_2\text{O})_5$ 、 CeCl_3 以及 EuCl_3 摩尔总量的 $100\%\sim 200\%$ 添加。本发明加入 NH_4Cl 作为催化剂使用,可增加水热反应的速度,缩短反应的时间。

[0028] 根据本发明的实施例,所述乙醇水溶液中乙醇与水的体积比为 $1:1$ 。

[0029] 根据本发明的实施例,将所述白色沉淀先后用水与无水乙醇清洗 $2\sim 3$ 遍,于 $80\sim 150^\circ\text{C}$ 烘干,制得所述白光发射材料。

[0030] 本发明另一方面提供一种采用上述方法制备的白光发射材料,其通式为 $\text{Al}_{2-x-y}(\text{BTPCA})(\text{H}_2\text{O})_5:x\text{Ce}^{3+}:y\text{Eu}^{3+}$;

[0031] 其中 $x=0.1\sim 0.5$, $y=0.1\sim 0.5$, $x+y<2$ 。

[0032] 本发明制备的白光发射材料的激发波长为 $300\sim 350\text{nm}$,激发后的白光波长为 $400\sim 700\text{nm}$,其中包括 $400\sim 480\text{nm}$ 蓝光, $490\sim 570\text{nm}$ 绿光, $600\sim 670\text{nm}$ 红光,三种光混合产生白光。

[0033] 实施例1

[0034] 将 1.989mol AlCl_3 , $0.06\text{mol H}_3\text{BTPCA}$ 溶于 $50\text{mL } 0.1\text{mol/L}$ 盐酸溶液中,均匀搅拌直至全部溶解,然后使用 0.1mol/L NaOH 溶液调节溶液 pH 值至6再将其放置在水浴锅内 80°C , 10h ,反应完成后在溶液底部析出 $\text{Al}(\text{BTPCA})(\text{H}_2\text{O})_5$ 蓝色晶体。

[0035] 将制备的 $\text{Al}(\text{BTPCA})(\text{H}_2\text{O})_5$ 与 0.01mol CeCl_3 , 0.001mol EuCl_3 ,以及 $2\text{mol NH}_4\text{Cl}$ 溶于 500ml 水和乙醇的混合溶剂(水和乙醇的体积比为 $1:1$)中,超声 30min 使混合均匀,置于带有

聚四氟乙烯内衬的反应釜中,反应釜温度150℃,经过48h反应完全后,缓慢冷却至室温,得到白色沉淀物。所得产物先用蒸馏水清洗3遍再用无水乙醇清洗3遍,最后再将其置于干燥箱中加热烘干,所得产物即为此双稀土离子混合 $\text{Al}_{1.989}(\text{BTPCA})(\text{H}_2\text{O})_5:0.01\text{Ce}^{3+}:0.001\text{Eu}^{3+}$ 白光发射材料。

[0036] 实施例2

[0037] 将1.985mol AlCl_3 ,0.06mol H_3BTPCA 溶于50mL 0.1mol/L盐酸溶液中,均匀搅拌直至全部溶解,然后使用0.1mol/L NaOH 溶液调节溶液pH值至6再将其放置在水浴锅内80℃,10h,反应完成后在溶液底部析出 $\text{Al}(\text{BTPCA})(\text{H}_2\text{O})_5$ 蓝色晶体。

[0038] 将制备的 $\text{Al}(\text{BTPCA})(\text{H}_2\text{O})_5$ 与0.01mol CeCl_3 ,0.005mol EuCl_3 ,以及2mol NH_4Cl 溶于500ml水和乙醇的混合溶剂(水和乙醇的体积比为1:1)中,超声30min使混合均匀,置于带有聚四氟乙烯内衬的反应釜中,反应釜温度150℃,经过48h反应完全后,缓慢冷却至室温,得到白色沉淀物。所得产物先用蒸馏水清洗3遍再用无水乙醇清洗3遍,最后再将其置于干燥箱中加热烘干,所得产物即为此双稀土离子混合 $\text{Al}_{1.985}(\text{BTPCA})(\text{H}_2\text{O})_5:0.01\text{Ce}^{3+}:0.005\text{Eu}^{3+}$ 白光发射材料。

[0039] 实施例3

[0040] 将1.98mol AlCl_3 ,0.06mol H_3BTPCA 溶于50mL 0.1mol/L盐酸溶液中,均匀搅拌直至全部溶解,然后使用0.1mol/L NaOH 溶液调节溶液pH值至6再将其放置在水浴锅内80℃,10h,反应完成后在溶液底部析出 $\text{Al}(\text{BTPCA})(\text{H}_2\text{O})_5$ 蓝色晶体。

[0041] 将制备的 $\text{Al}(\text{BTPCA})(\text{H}_2\text{O})_5$ 与0.01mol CeCl_3 ,0.01mol EuCl_3 ,以及2mol NH_4Cl 溶于500ml水和乙醇的混合溶剂(水和乙醇的体积比为1:1)中,超声30min使混合均匀,置于带有聚四氟乙烯内衬的反应釜中,反应釜温度150℃,经过48h反应完全后,缓慢冷却至室温,得到白色沉淀物。所得产物先用蒸馏水清洗3遍再用无水乙醇清洗3遍,最后再将其置于干燥箱中加热烘干,所得产物即为此双稀土离子混合 $\text{Al}_{1.98}(\text{BTPCA})(\text{H}_2\text{O})_5:0.01\text{Ce}^{3+}:0.01\text{Eu}^{3+}$ 白光发射材料。

[0042] 实施例4

[0043] 将1.975mol AlCl_3 ,0.06mol H_3BTPCA 溶于50mL 0.1mol/L盐酸溶液中,均匀搅拌直至全部溶解,然后使用0.1mol/L NaOH 溶液调节溶液pH值至6再将其放置在水浴锅内80℃,10h,反应完成后在溶液底部析出 $\text{Al}(\text{BTPCA})(\text{H}_2\text{O})_5$ 蓝色晶体。

[0044] 将制备的 $\text{Al}(\text{BTPCA})(\text{H}_2\text{O})_5$ 与0.01mol CeCl_3 ,0.015mol EuCl_3 ,以及2mol NH_4Cl 溶于500ml水和乙醇的混合溶剂(水和乙醇的体积比为1:1)中,超声30min使混合均匀,置于带有聚四氟乙烯内衬的反应釜中,反应釜温度150℃,经过48h反应完全后,缓慢冷却至室温,得到白色沉淀物。所得产物先用蒸馏水清洗3遍再用无水乙醇清洗3遍,最后再将其置于干燥箱中加热烘干,所得产物即为此双稀土离子混合 $\text{Al}_{1.975}(\text{BTPCA})(\text{H}_2\text{O})_5:0.01\text{Ce}^{3+}:0.1\text{Eu}^{3+}$ 白光发射材料。

[0045] 实施例5

[0046] 将1.97mol AlCl_3 ,0.06mol H_3BTPCA 溶于50mL 0.1mol/L盐酸溶液中,均匀搅拌直至全部溶解,然后使用0.1mol/L NaOH 溶液调节溶液pH值至6再将其放置在水浴锅内80℃,10h,反应完成后在溶液底部析出 $\text{Al}(\text{BTPCA})(\text{H}_2\text{O})_5$ 蓝色晶体。

[0047] 将制备的 $\text{Al}(\text{BTPCA})(\text{H}_2\text{O})_5$ 与0.01mol CeCl_3 ,0.02mol EuCl_3 ,以及2mol NH_4Cl 溶于

500ml水和乙醇的混合溶剂(水和乙醇的体积比为1:1)中,超声30min使混合均匀,置于带有聚四氟乙烯内衬的反应釜中,反应釜温度150℃,经过48h反应完全后,缓慢冷却至室温,得到白色沉淀物。所得产物先用蒸馏水清洗3遍再用无水乙醇清洗3遍,最后再将其置于干燥箱中加热烘干,所得产物即为此双稀土离子混合 $\text{Al}_{1.97}(\text{BTPCA})(\text{H}_2\text{O})_5:0.01\text{Ce}^{3+}:0.02\text{Eu}^{3+}$ 白光发射材料。

[0048] 将实施例5所制备的 $\text{Al}_{1.97}(\text{BTPCA})(\text{H}_2\text{O})_5:0.01\text{Ce}^{3+}:0.02\text{Eu}^{3+}$ 分别进行XRD检测、红外检测以及激光发射光谱检测。

[0049] 图1为XRD图谱,图1中a、b、c分别为 $\text{Al}(\text{BTPCA})(\text{H}_2\text{O})_5$ 、 H_3BTPCA 和 $\text{Al}_{1.97}(\text{BTPCA})(\text{H}_2\text{O})_5:0.01\text{Ce}^{3+}:0.02\text{Eu}^{3+}$ 。从图中可以看出 $\text{Al}_{1.97}(\text{BTPCA})(\text{H}_2\text{O})_5:0.01\text{Ce}^{3+}:0.02\text{Eu}^{3+}$ 的XRD谱线与 $\text{Al}(\text{BTPCA})(\text{H}_2\text{O})_5$ 的一致,并无 H_3BTPCA 的特征峰。这说明了 Ce^{3+} , Eu^{3+} 的加入没有破坏 $\text{Al}(\text{BTPCA})(\text{H}_2\text{O})_5$ 分子的有序结构, Ce^{3+} , Eu^{3+} 被成功地掺杂到 $\text{Al}(\text{BTPCA})(\text{H}_2\text{O})_5$ 分子的孔道中。

[0050] 图2为红外光谱图,图2中的a、b、c分别表示 $\text{Al}(\text{BTPCA})(\text{H}_2\text{O})_5$ 、 H_3BTPCA 和 $\text{Al}_{1.97}(\text{BTPCA})(\text{H}_2\text{O})_5:0.01\text{Ce}^{3+}:0.02\text{Eu}^{3+}$ 。从图中可以看出 $\text{Al}_{1.97}(\text{BTPCA})(\text{H}_2\text{O})_5:0.01\text{Ce}^{3+}:0.02\text{Eu}^{3+}$ 的红外特征峰位与掺杂前 $\text{Al}(\text{BTPCA})(\text{H}_2\text{O})_5$ 晶体的红外特征峰位相比没有发生明显位移,说明掺杂后 $\text{Al}(\text{BTPCA})(\text{H}_2\text{O})_5$ 分子结构没有被破坏,而部分峰强有所改变是由于受到进入孔道的离子作用所致。

[0051] 图3为 $\text{Al}_{1.97}(\text{BTPCA})(\text{H}_2\text{O})_5:0.01\text{Ce}^{3+}:0.02\text{Eu}^{3+}$ 的发射光谱图,从图中可以看出, $\text{Al}_{1.97}(\text{BTPCA})(\text{H}_2\text{O})_5:0.01\text{Ce}^{3+}:0.02\text{Eu}^{3+}$ 受到激发波长为312nm的紫外光照射后,发射波长为410nm的蓝光,496nm、546nm的绿光,620nm的红光,三种光混合产生白光。

[0052] 上面所述的实施例仅仅是对本发明的优选实施方式进行了描述,并非对本发明的范围进行限定,在不脱离本发明设计精神的前提下,本领域普通工程技术人员对本发明技术方案所做出的各种变形和改进,均应落入本发明的权利要求书确定的保护范围内。

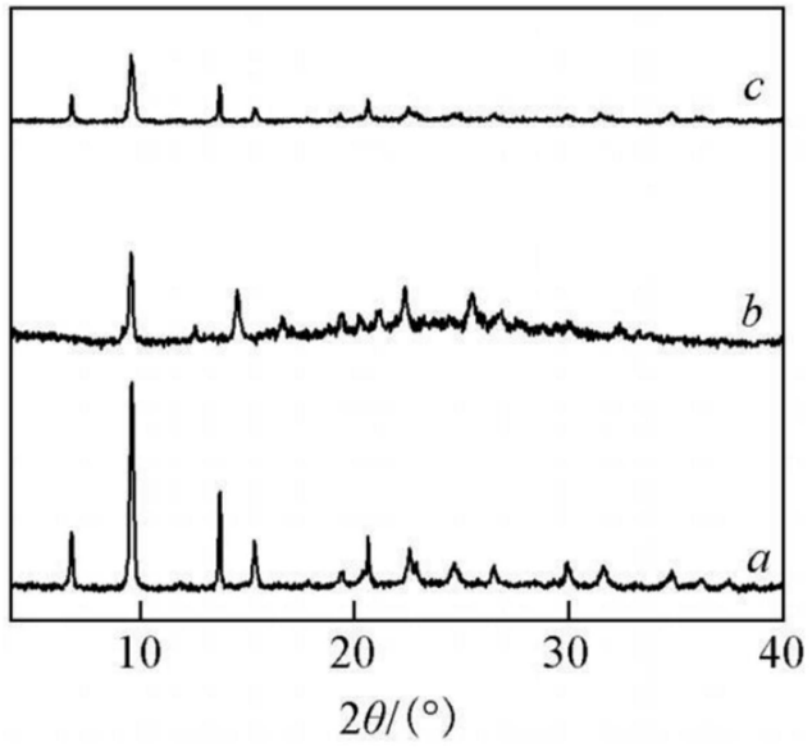


图1

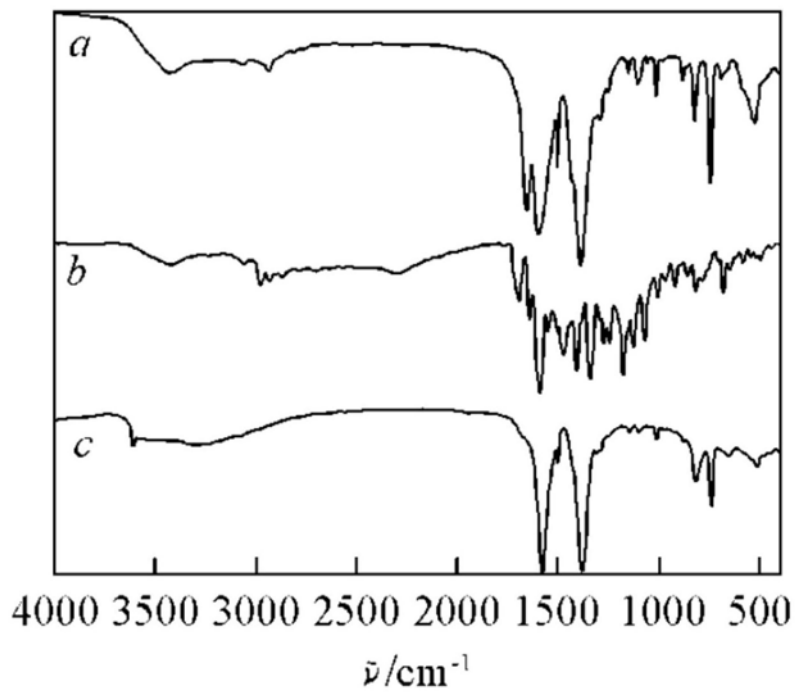


图2

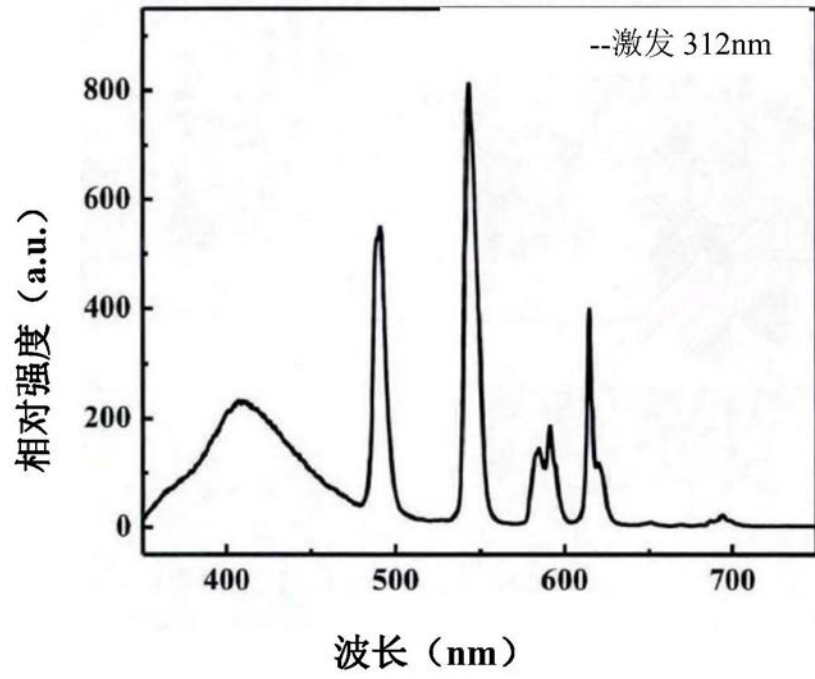


图3

专利名称(译)	白光发射材料及其制备方法		
公开(公告)号	CN107541205B	公开(公告)日	2019-11-26
申请号	CN201710114067.1	申请日	2017-02-28
[标]申请(专利权)人(译)	江苏罗化新材料有限公司		
申请(专利权)人(译)	江苏罗化新材料有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	江苏罗化新材料有限公司		
[标]发明人	罗雪方 张亮 瞿澄 顾强 罗子杰		
发明人	罗雪方 张亮 瞿澄 顾强 罗子杰		
IPC分类号	C09K11/06		
CPC分类号	Y02B20/181		
审查员(译)	曹雪娇		
其他公开文献	CN107541205A		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明提供一种白光发射材料的制备方法，所述方法包括如下步骤：将AlCl₃、H3BTCA，溶于稀盐酸中制得混合溶液；用NaOH溶液调节所述混合溶液至弱酸性，升温反应至得到蓝色晶体；将所述蓝色晶体与CeCl₃、EuCl₃、NH₄Cl溶于乙醇水溶液中，升温反应，制得白色沉淀物；将所述白色沉淀物清洗，干燥后得到白光发射材料。本发明提供的白光发射材料因采用将多种稀土离子与金属离子同时与有机配体反应，得到的多稀土离子金属有机配体化合物的占比较多，而有机配体化合物占比较少，并且制备方法操作简单，成本低廉，产率高。

