



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109266348 A

(43)申请公布日 2019.01.25

(21)申请号 201811235823.7

(22)申请日 2018.10.22

(71)申请人 广州大学

地址 510000 广东省广州市番禺广州大学
城外环西路230号

(72)发明人 林浩 张曰理

(74)专利代理机构 广州三环专利商标代理有限公司 44202

代理人 颜希文 宋静娜

(51) Int. Cl.

C09K 11/85(2006.01)

H01L 31/055(2014.01)

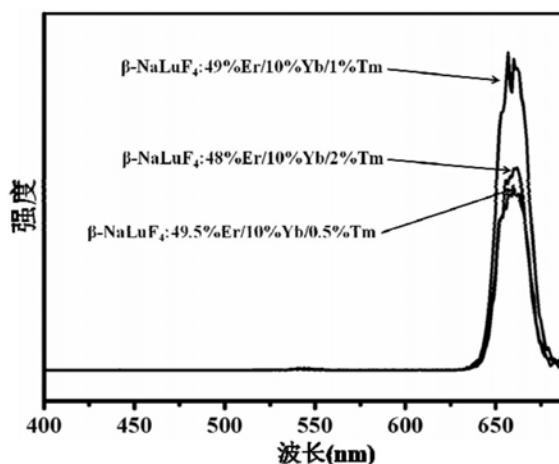
权利要求书1页 说明书5页 附图2页

(54)发明名称

一种上转换荧光粉及其制备方法和应用

(57)摘要

本发明属于发光材料技术领域,具体涉及一种上转换荧光粉及其制备方法和应用。所述上转换荧光粉的化学表达式为 $\text{NaLuF}_4:0.1\text{Yb}/(0.5-x)\text{Er}/x\text{Tm}$ 。该上转换荧光粉以 NaLuF_4 为基质、 Tm^{3+} 为能量俘获中心,通过高掺 Er^{3+} 、低掺 Yb^{3+} 的方式,将 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 同时作为敏化离子且 Er^{3+} 作为激活离子,可以得到高纯度、高强度红色上转换发光。其中,通过高掺 Er^{3+} 、低掺 Yb^{3+} 的方式,将 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 同时作为敏化离子,可以得到高纯度红色上转换发光;以 Tm^{3+} 作为能量俘获中心,可以大幅提高 Er^{3+} 的660nm红色上转换发光强度。该上转换荧光粉制备工艺简单,周期短,设备成本低,易于操作,无污染,适合大规模生产。所得上转换荧光粉在生物成像、太阳能电池、固体激光器、器件显示等领域具有广阔的应用前景。



1. 一种上转换荧光粉,其特征在于:其化学表达式为 $\text{NaLuF}_4:0.1\text{Yb}/(0.5-x)\text{Er}/x\text{Tm}$,摩尔比为 $\text{Lu}:\text{Yb}:\text{Er}:\text{Tm}=0.4:0.1:(0.5\sim x):x$, $x=0.005\sim 0.02$ 。

2. 根据权利要求1所述的上转换荧光粉,其特征在于:所述的 $x=0.01$ 。

3. 一种如权利要求1或2所述的上转换荧光粉的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

1) 将柠檬酸溶液、氢氧化钠溶液和水混合均匀,加入硝酸镧溶液、硝酸铽溶液、硝酸铒溶液和硝酸镁溶液,混合均匀,然后加入氟化钠溶液和水,混合均匀,形成浑浊液;

2) 将浑浊液进行水热反应,再将反应后的浑浊液离心,得到白色沉淀,将白色沉淀洗涤,烘干,即得所述的上转换荧光粉。

4. 根据权利要求3所述的上转换荧光粉的制备方法,其特征在于:所述的柠檬酸溶液的浓度为 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;所述的氢氧化钠溶液的浓度为 $4\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

5. 根据权利要求4所述的上转换荧光粉的制备方法,其特征在于:所述步骤1)中的将柠檬酸溶液、氢氧化钠溶液和水混合均匀时,柠檬酸溶液、氢氧化钠溶液和水的体积比为 $1.5:1.25:10$ 。

6. 根据权利要求3所述的上转换荧光粉的制备方法,其特征在于:所述的硝酸镧溶液的浓度为 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;所述的硝酸铽溶液的浓度为 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;所述的硝酸铒溶液的浓度为 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;所述的硝酸镁溶液的浓度为 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。

7. 根据权利要求6所述的上转换荧光粉的制备方法,其特征在于:所述的加入硝酸镧溶液、硝酸铽溶液、硝酸铒溶液和硝酸镁溶液的体积比为硝酸镧溶液:硝酸铽溶液:硝酸铒溶液:硝酸镁溶液 $=0.4:0.2:y:x_0$,其中 $x_0=0.05\sim 0.2$, $y=0.48\sim 0.495$ 。

8. 根据权利要求6所述的上转换荧光粉的制备方法,其特征在于:所述的氟化钠溶液的浓度为 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$;所述的加入硝酸镧溶液、硝酸铽溶液的体积与加入氟化钠溶液和水的体积比为 $2:1:50:30$ 。

9. 根据权利要求3~8任一项所述的上转换荧光粉的制备方法,其特征在于:所述的水热反应的条件为在 200°C 下反应 10h 。

10. 一种如权利要求1或2所述的发射高纯度、高强度红光的双离子敏化上转换荧光粉在太阳能电池、生物成像、固体激光器中的应用。

一种上转换荧光粉及其制备方法和应用

技术领域

[0001] 本发明涉及发光材料技术领域,具体来说,涉及一种发射高纯度、高强度红光的双离子敏化上转换荧光粉及其制备方法和应用。

背景技术

[0002] 稀土掺杂上转换发光材料是指发射光的波长小于激发光波长的材料,其具有荧光寿命长、生物毒性低、化学稳定性高、光稳定性强等优点,在固体激光器、太阳能电池、防伪和生物成像等领域有广泛的应用前景。

[0003] 在光的全波段范围内,生物组织对红光波段(600~700nm)和近红外波段(700~1100nm)的吸收(散射)小、透过率高,因而上述两个波段被誉为“光学窗口”。目前生物成像领域中,普遍采用“光学窗口”中980nm的近红外光来激发上转换发光材料,以此达到深度穿透和减小组织损伤的目的。然而,上转换发光材料被激发后通常表现出多个发射峰,要提高材料在生物成像中的应用效果,就必须尽可能地使材料的发射峰落入“光学窗口”范围内,而其发射光为高纯度红光为最佳。另外,目前太阳能电池对可见光的吸收效果较好,但对近红外光的吸收较弱,因此稀土掺杂上转换材料的高纯度红光在太阳能电池领域同样具有巨大应用前景。当前,上转换材料的发光效率低下,这大大限制其实际应用。因此,制备出发射高纯度、高强度红光的上转换材料,对其在生物成像、太阳能电池等领域的实际应用具有重要意义。传统的上转换材料都是以单一的Yb³⁺作为敏化离子,而这种方式很容易引发浓度猝灭效应。专利CN 105713612 A公开了一种红绿比大幅提高的上转换荧光粉及其制备方法,其通过高掺Er离子、低掺Tm离子,来大幅提高六方相NaLuF₄上转换荧光粉的红绿比,但其Er离子的掺杂浓度最高仅为20mol%,这对红绿比的提高十分有限,其最高的红绿比仅有49.3。因此,如何开发出一种发射高纯度、高强度红光的上转换材料成为当前发光材料技术领域的一大难题。

发明内容

[0004] 本发明的目的在于克服现有技术存在的不足之处,本发明提供一种发射高纯度、高强度红光的双离子敏化上转换荧光粉,以解决现有上转换材料通常表现出多个发射峰、发光不纯以及强度不够等问题。

[0005] 为实现上述目的,所采取的技术方案:

[0006] 一种发射高纯度、高强度红光的双离子敏化上转换荧光粉,所述上转换荧光粉的化学表达式为NaLuF₄:0.1Yb/(0.5-x)Er/xTm,其中,摩尔比为Lu:Yb:Er:Tm=0.4:0.1:(0.5-x):x,x=0.005~0.02。本发明以NaLuF₄为基质、Tm³⁺为能量俘获中心,通过高掺Er³⁺、低掺Yb³⁺的方式,将Yb³⁺和Er³⁺同时作为敏化离子且Er³⁺作为激活离子,本发明通过高掺Er³⁺、低掺Yb³⁺的方式,既能大幅提高Er离子的掺杂浓度,又能有效抑制浓度猝灭效应。并以Tm³⁺作为能量俘获中心,在不发生浓度猝灭的情况下,大幅度地提高了样品的红绿比,其红绿比高达196,因而有效实现高纯度、高强度红色上转换发光。

[0007] 所述x优选等于0.01。此时,制备的上转换荧光粉,其Er离子的掺杂浓度高达49mol%,并以Tm³⁺作为能量俘获中心,在不发生浓度猝灭的情况下,大幅度地提高了样品的红绿比,具有最高的660nm红光发射强度,其红绿比高达196,因而有效实现高纯度、高强度红色上转换发光。

[0008] 本发明还提供一种发射高纯度、高强度红光的双离子敏化上转换荧光粉的制备方法,包括以下步骤:1)将柠檬酸溶液、氢氧化钠溶液和水混合均匀,加入硝酸镧溶液、硝酸铽溶液、硝酸铕溶液和硝酸钪溶液,混合均匀,然后加入氟化钠溶液和水,混合均匀,形成浑浊液;2)将浑浊液进行水热反应,再将反应后的浑浊液离心,得到白色沉淀,将白色沉淀洗涤,烘干,即得所述的上转换荧光粉。

[0009] 通过该方法制备出一种发射高纯度、高强度红光的上转换荧光粉,以解决现有上转换材料通常表现出多个发射峰、发光不纯以及强度不够等问题。

[0010] 所述的柠檬酸溶液的浓度优选为2mol·L⁻¹。

[0011] 所述的氢氧化钠溶液的浓度优选为4mol·L⁻¹。

[0012] 进一步优选的,所述的将柠檬酸溶液、氢氧化钠溶液和水混合均匀时,柠檬酸溶液、氢氧化钠溶液和水的体积比为1.5:1.25:10。

[0013] 其中,柠檬酸作为螯合剂,氢氧化钠用于调节溶液的pH值。

[0014] 所述的硝酸镧溶液、硝酸铽溶液、硝酸铕溶液或硝酸钪溶液的制备方法优选为将氧化镧(99.99%)、氧化铽(99.99%)、氧化铕(99.99%)或氧化钪(99.99%)溶于质量分数为30%的稀硝酸中即得。

[0015] 所述的硝酸镧溶液的浓度优选为1mol·L⁻¹。

[0016] 所述的硝酸铽溶液的浓度优选为0.5mol·L⁻¹。

[0017] 所述的硝酸铕溶液的浓度优选为1mol·L⁻¹。

[0018] 所述的硝酸钪溶液的浓度优选为0.1mol·L⁻¹。

[0019] 进一步优选的,所述的加入硝酸镧溶液、硝酸铽溶液、硝酸铕溶液和硝酸钪溶液的体积比为硝酸镧溶液:硝酸铽溶液:硝酸铕溶液:硝酸钪溶液=0.4:0.2:y:x₀,其中x₀=0.05~0.2,y=0.48~0.495。

[0020] 所述的氟化钠溶液的浓度优选为1mol·L⁻¹。

[0021] 进一步优选的,所述的加入硝酸镧溶液、硝酸铽溶液的体积与加入氟化钠溶液和水的体积比为2:1:50:30。

[0022] 所述的水优选为去离子水。

[0023] 所述的浑浊液为乳白色。

[0024] 所述的水热反应的条件优选为在200℃下反应10h。

[0025] 所述的水热反应容器优选为不锈钢反应釜。

[0026] 所述的反应后的浑浊液的母液澄清,底部有白色沉淀。

[0027] 所述的离心的条件优选为在10000转/分下离心10min,共离心两次。

[0028] 所述的洗涤的方式优选为依次用去离子水和酒精洗涤。

[0029] 所述的烘干的方式优选为在60℃下烘12h。

[0030] 本发明还提供了一种如上述所述的发射高纯度、高强度红光的双离子敏化上转换荧光粉在太阳能电池、生物成像、固体激光器等领域的应用。以解决现有稀土掺杂上转换材

料存在的因发光不纯以及强度不够等问题影响其应用。例如,现有的太阳能电池在可见光波段的吸收较强,但在近红外波段的吸收较弱,而该双离子敏化上转换荧光粉能够高效地将近红外光转化为可见的红光,有利于提高太阳能电池的转换效率。

[0031] 有益效果:(1)本发明一种发射高纯度、高强度红光的双离子敏化上转换荧光粉,以 NaLuF_4 为基质、 Tm^{3+} 为能量俘获中心,通过高掺 Er^{3+} 、低掺 Yb^{3+} 的方式,将 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 同时作为敏化离子且 Er^{3+} 作为激活离子,可以在980nm激发下,得到具有高纯度、高强度红光发射的上转换材料。相对于单一的 Er^{3+} 敏化,由于 Yb^{3+} 能够高效吸收980nm近红外光,因此,通过高掺 Er^{3+} 、低掺 Yb^{3+} 的方式,将 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 同时作为敏化离子并以 Tm^{3+} 为能量俘获中心,可以有效降低浓度猝灭的发生几率,从而更容易实现高纯度、高强度红色上转换发光,且其红绿比高达196。图3展示了其详细的能级跃迁过程。

[0032] (2)本发明一种发射高纯度、高强度红光的双离子敏化上转换荧光粉的制备方法,将柠檬酸作为螯合剂,氢氧化钠用于调节溶液的pH值,通过调节溶液中Lu离子、Yb离子、Er离子和Tm离子的配比,再通过水热反应制备出一种具有高纯度、高强度红光发射的双离子敏化上转换荧光粉,制备工艺简单,设备成本低,容易操作,无环境污染,制备周期短,适合大批量生产。

[0033] (3)本发明一种发射高纯度、高强度红光的双离子敏化上转换荧光粉在太阳能电池、生物成像、固体激光器等领域的应用,红光波段(600~700nm)和近红外波段(700~1100nm)由于具有很强的生物组织穿透性,被誉为“光学窗口”。由于980nm的激发波长处在生物窗口范围内,因而能够深度穿透生物组织,因此,可以将本发明发射高纯度、高强度660nm红光的双离子敏化上转换荧光粉应用于生物成像领域,也能通过吸收波长较长的光并发射波长较短的光而用于太阳能电池发电、固体激光器等领域。

附图说明

[0034] 图1为实施例2制备的上转换荧光粉的X射线衍射图和能谱图;

[0035] 图2为实施例1~3制备的上转换荧光粉的荧光谱图;

[0036] 图3为实施例1~3制备的上转换荧光粉的能级跃迁图。

具体实施方式

[0037] 以下结合具体实施例,对本发明作进一步说明。应理解,以下实施例仅用于说明本发明而非用于限定本发明的范围。故凡依本发明专利申请范围所述的方法具体如下:以下实施例所涉及各原料如无特别说明,均为市售通用产品。

[0038] 实施例1

[0039] 本实施例提供一种上转换荧光粉及其制备方法,该制备方法包括以下步骤:

[0040] 1)将1.5mL浓度为 $2\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的柠檬酸溶液、1.25mL浓度为 $4\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠溶液和10mL去离子水混合,搅拌10分钟,依次加入0.4mL浓度为 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸镧溶液、0.2mL浓度为 $0.5\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸铽溶液,0.495mL浓度为 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸钬溶液,0.05mL浓度为 $0.1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的硝酸铊溶液,搅拌30分钟,再加入10mL浓度为 $1\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的氟化钠溶液和6mL去离子水,搅拌30分钟,形成乳白色浑浊液。

[0041] 2)将浑浊液转至不锈钢反应釜的白色衬套中,密封后放入烘箱中,在 200°C 下水热

反应10小时。

[0042] 3) 将反应后的浑浊液进行两次离心分离,每次转速10000转/分,时长10分钟,得到白色沉淀;将白色沉淀依次用去离子水和酒精洗涤,在60℃下烘干12小时,即得所述上转换荧光粉,所述转换荧光粉化学表达式为 $\text{NaLuF}_4:0.1\text{Yb}/0.495\text{Er}/0.005\text{Tm}$,其中,摩尔比为 $\text{Lu}:\text{Yb}:\text{Er}:\text{Tm}=0.4:0.1:0.495:0.005$ 。

[0043] 采用荧光分析仪对上转换荧光粉在980nm近红外光激发下的荧光强度进行分析并描绘其能级跃迁图,如图2和3所示,从图2可以看出,上转换荧光粉可发射出波长为660nm的高纯度红光;从图3可以看出,本实施例制备的上转换荧光粉通过高掺 Er^{3+} 、低掺 Yb^{3+} 的方式,使得 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 可以同时高效地吸收980nm近红外激发光子,并以 Tm^{3+} 作为能量俘获中心,实现双离子敏化下的高纯度、高强度红色上转换发光。

[0044] 实施例2

[0045] 本实施例提供一种上转换荧光粉及其制备方法,该制备方法包括以下步骤:

[0046] 1) 将1.5mL浓度为 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的柠檬酸溶液、1.25mL浓度为 $4\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠溶液和10mL去离子水混合,搅拌10分钟,依次加入0.4mL浓度为 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸镧溶液、0.2mL浓度为 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸铽溶液,0.49mL浓度为 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸铒溶液,0.1mL浓度为 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸铥溶液,搅拌30分钟,再加入10mL浓度为 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氟化钠溶液和6mL去离子水,搅拌30分钟,形成乳白色浑浊液。

[0047] 2) 将浑浊液转至不锈钢反应釜的白色衬套中,密封后放入烘箱中,在200℃下水热反应10小时。

[0048] 3) 将反应后的浑浊液进行两次离心分离,每次转速10000转/分,时长10分钟,得到白色沉淀。将白色沉淀依次用去离子水和酒精洗涤,在60℃下烘干12小时,即得所述上转换荧光粉。本实施例的上转换荧光粉化学表达式为 $\text{NaLuF}_4:0.1\text{Yb}/0.49\text{Er}/0.01\text{Tm}$,其中,摩尔比为 $\text{Lu}:\text{Yb}:\text{Er}:\text{Tm}=0.4:0.1:0.49:0.01$ 。

[0049] 采用XRD对所得上转换荧光粉进行物相组成分析,结果如图1(a)所示,证明所得荧光粉的晶型与六方晶体 NaLuF_4 吻合。采用能谱分析仪对所得上转换荧光粉进行能谱分析,结果如图1(b)所示,证明所得荧光粉含有Na、Lu、F、Yb、Er、Tm元素。采用荧光分析仪对上转换荧光粉在980nm近红外光激发下的荧光强度进行分析并描绘其能级跃迁图,如图2和3所示,从图2可以看出,本实施例制备的上转换荧光粉均可发射出波长为660nm的高纯度红光,且本实施例制备的上转换荧光粉具有最高的红光发射强度,红绿比高达196。从图3可以看出,本实施例制备的上转换荧光粉通过高掺 Er^{3+} 、低掺 Yb^{3+} 的方式,使得 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 可以同时高效地吸收980nm近红外激发光子,并以 Tm^{3+} 作为能量俘获中心,实现双离子敏化下的高纯度、高强度红色上转换发光。

[0050] 实施例3

[0051] 本实施例提供一种上转换荧光粉及其制备方法,该制备方法包括以下步骤:

[0052] 1) 将1.5mL浓度为 $2\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的柠檬酸溶液、1.25mL浓度为 $4\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氢氧化钠溶液和10mL去离子水混合,搅拌10分钟,依次加入0.4mL浓度为 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸镧溶液、0.2mL浓度为 $0.5\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸铽溶液,0.48mL浓度为 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸铒溶液,0.2mL浓度为 $0.1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的硝酸铥溶液,搅拌30分钟,再加入10mL浓度为 $1\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的氟化钠溶液和6mL去离子水,搅拌30分钟,形成乳白色浑浊液。

[0053] 2) 将浑浊液转至不锈钢反应釜的白色衬套中,密封后放入烘箱中,在200℃下水热反应10小时。

[0054] 3) 将反应后的浑浊液进行两次离心分离,每次转速10000转/分,时长10分钟,得到白色沉淀。将白色沉淀依次用去离子水和酒精洗涤,在60℃下烘干12小时,即得所述上转换荧光粉。本实施例的上转换荧光粉化学表达式为 $\text{NaLuF}_4:0.1\text{Yb}/0.48\text{Er}/0.02\text{Tm}$,其中,摩尔比为 $\text{Lu}:\text{Yb}:\text{Er}:\text{Tm}=0.4:0.1:0.48:0.02$ 。

[0055] 采用荧光分析仪对上转换荧光粉在980nm近红外光激发下的荧光强度进行分析并描绘其能级跃迁图,如图2和3所示。从图2可以看出,本实施例制备的上转换荧光粉均可发射出波长为660nm的高纯度红光,从图3可以看出,本实施例制备的上转换荧光粉通过高掺 Er^{3+} 、低掺 Yb^{3+} 的方式,使得 Yb^{3+} 和 Er^{3+} 可以同时高效地吸收980nm近红外激发光子,并以 Tm^{3+} 作为能量俘获中心,实现双离子敏化下的高纯度、高强度红色上转换发光。

[0056] 最后所应当说明的是,以上实施例仅用以说明本发明的技术方案而非对本发明保护范围的限制,尽管参照较佳实施例对本发明作了详细说明,本领域的普通技术人员应当理解,可以对本发明的技术方案进行修改或者等同替换,而不脱离本发明技术方案的实质和范围。

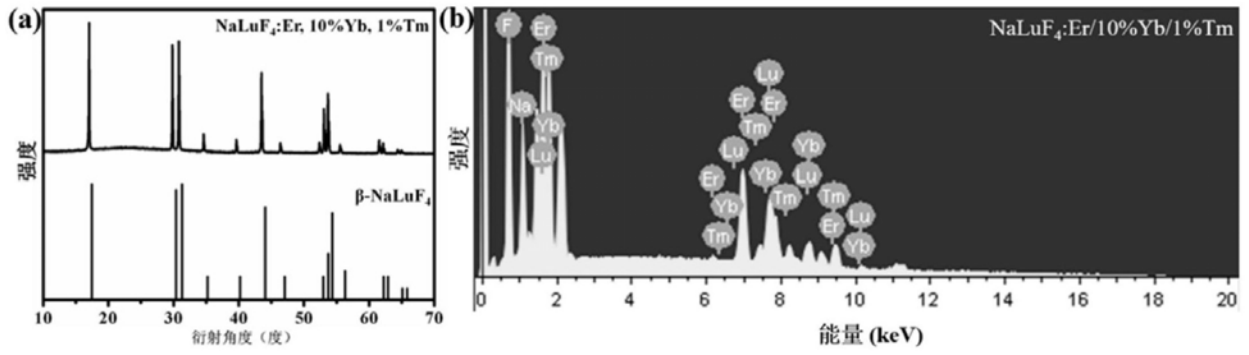


图1

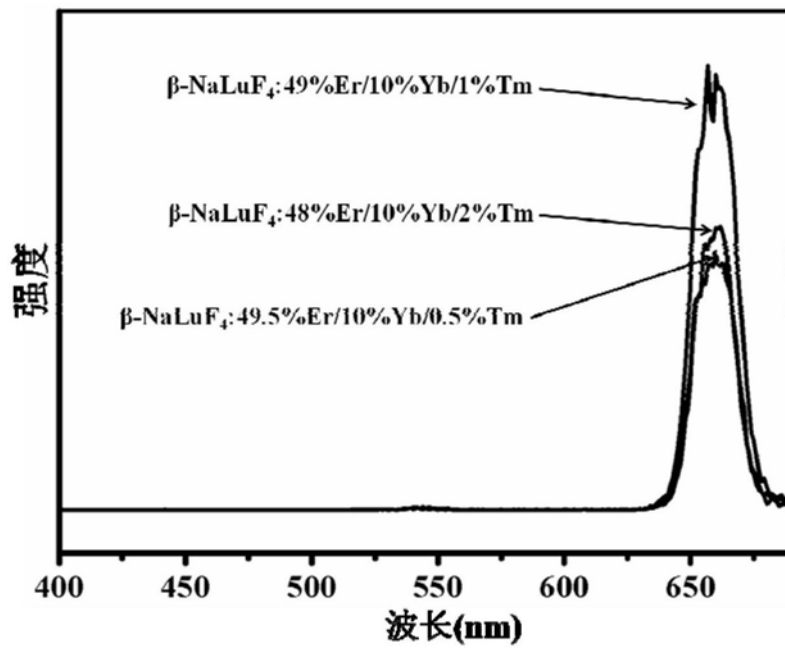


图2

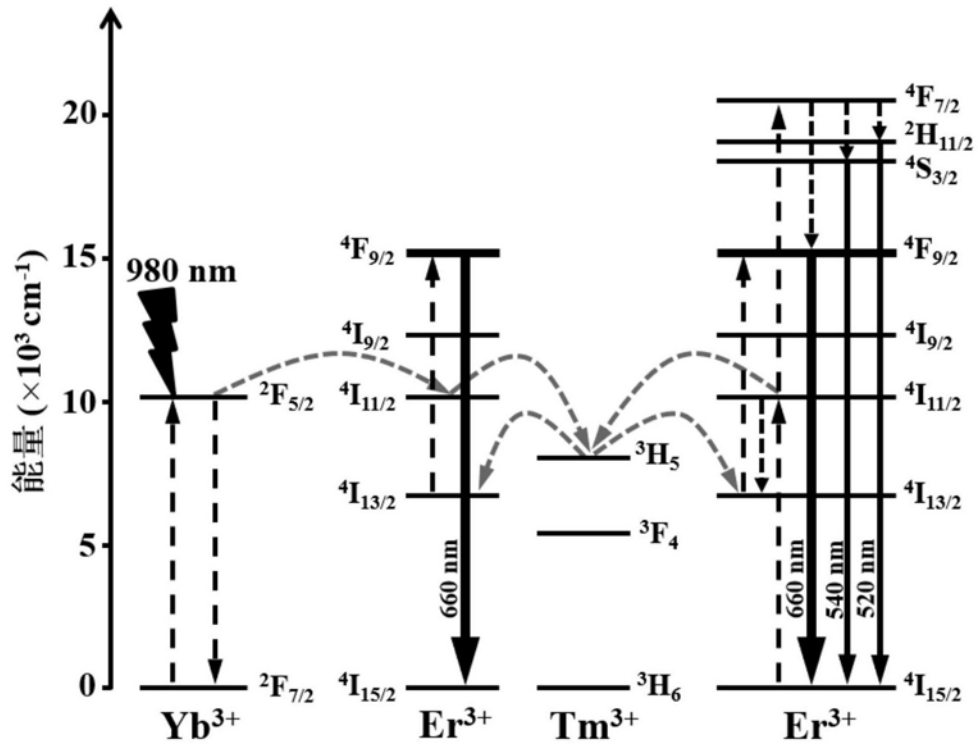


图3