

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09K 11/85 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710055399.3

[43] 公开日 2007年8月22日

[11] 公开号 CN 101020824A

[22] 申请日 2007.3.12

[21] 申请号 200710055399.3

[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 尤洪鹏 李文 洪广言

[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 2 页 说明书 7 页 附图 1 页

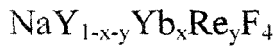
[54] 发明名称

一种红外光激发的上转换发光材料及其制备方法

[57] 摘要

本发明提供一种红外光激发的上转换发光材料及其制备方法。所涉及的发光材料为复合氟化物，其化学组成式为 $\text{NaY}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Re}_y\text{F}_4$ ，其中 $0.05 \leq x \leq 0.3$ ， $0.001 \leq y \leq 0.1$ ，Re 为 Er 或 Tm。选择 NaF 和稀土硝酸盐、稀土氯化物或通过硝酸或盐酸可以转化为相应的化合物的氧化物、氢氧化物、碳酸盐等原材料，利用沉淀法在水溶液中生成 $\text{NaY}_{1-x-y}\text{Yb}_x\text{Re}_y\text{F}_4$ ，然后在保护气氛中于 $500 \sim 700^\circ\text{C}$ 处理 1 - 10 小时，冷却即得到所述发光材料，以商用发光材料 $\text{BaYF}_5:\text{Yb}$ ，Er 的发光强度为 100，其上转换发光强度约为 120；其发光颜色纯；其可用广泛用于三位立体显示、红外探测，生物荧光示踪和防伪等诸多方面。

1、一种红外光激发的上转换发光材料，其特征在于，所述的发光材料的化学式为：



其中， $0.05 \leq x \leq 0.3$ ； $0.001 \leq y \leq 0.1$ ；Re 为 Er 或 Tm。

2、如权利要求 1 所述的一种红外光激发的上转换发光材料的制备方法，其特征在于，步骤和条件如下：

所采用的原材料为：硝酸钇、硝酸镱、硝酸铪、硝酸铽、或相应的稀土氯化物、或通过硝酸或盐酸可以转化为相应的化合物的氧化物、氢氧化物、碳酸盐等作为稀土离子源；氟化钠作为氟源和钠源；二次去离子水；硝酸，盐酸；

按照本发明提供的上转换发光材料的化学组成式称量相应的原材料，把上述稀土化合物溶解在一个容器中得到稀土离子溶液；氟化钠溶解在另一个容器中，然后将稀土离子溶液逐渐加入到不断搅拌的氟化钠溶液中形成沉淀，搅拌一段时间后静置，倒掉上清液，再加入去离子水，搅拌后静置，倒掉上清液，过滤，用乙醇冲洗得沉淀物，沉淀物在 120 °C 烘干，在保护气氛下，在 500~700 °C 灼烧 1~10 小时，冷却，粉碎，水洗，烘干，得到一种红外光激发的上转换发光材料；

所说的保护气氛为氮气、氩气、氢气、四氟硅气体和氟化氢气体
至少一种。

一种红外光激发的上转换发光材料及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种红外光激发的上转换发光材料及其制备方法。

背景技术

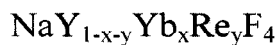
红外上转换发光材料是一种在红外光激发下发射可见光的材料，它在三位立体显示、红外探测，生物荧光示踪、防伪等诸多方面具有广泛的应用前景。目前所使用的高效上转换发光材料主要是氟化物，它具有较低的声子能量，较小无辐射跃迁几率，因此，可用获得较高的发光效率。在氟化物上转换发光材料中， $\text{NaYF}_4:\text{Yb,Er}$ 由于其发光效率高，稳定性好而被广泛的应用。目前它主要是在惰性气体保护下利用高温固相反应法的通过稀土氟化物与氟硅酸钠反应获得。由于前驱物稀土氟化物制备工艺复杂和氟硅酸钠在反应的过程中产生大量四氟硅有毒气体从而造成环境污染，因此，改进其制备方法一直是人们研究的方向。目前制备该发光材料的方法有多种，如K. W. Krämer (*Chem. Mater.* 2004, 16, 1244-1251) 提出利用稀土氧化物、碳酸钠、氢氟酸、氢溴酸在水溶液中形成氟化钠和稀土氟化物然后在氟化氢与氩混合气体中获得该发光材料的方法，该方法制备过程复杂，制

备过程中的氟化氢气体对环境造成污染，因此不是一个实用的制备方法。又如利用水热法也可用制备该发光材料，水热法具有合成温度低的优点，但由于反应过程是在高压下进行，而且制备出的发光材料的发光效率较低，因此，该方法不适应大量生产。

发明内容

本发明的目的是提供一种红外光激发的上转换发光材料及其制备方法。

本发明涉及的上转换发光材料的化学组成式为：



其中， $0.05 \leq x \leq 0.3$ ； $0.001 \leq y \leq 0.1$ ；Re 为 Er 或 Tm。

本发明所涉及的红外光激发的上转换发光材料的制备方法是采用氟化钠作为复合氟化物的氟源，在水溶液中与稀土离子生成复合氟化物，然后在保护气氛下高温处理从而获得得高效上转换发光材料的方法。

一种红外光激发的上转换发光材料的制备方法的步骤和条件如下：

所采用的原材料为硝酸钇、硝酸镱、硝酸铟、硝酸铕或相应的稀土氯化物或通过硝酸或盐酸可以转化为相应的化合物的氧化物、氢氧化物、碳酸盐作为稀土离子源；氟化钠作为氟源和钠源；硝酸，盐酸；

按照本发明提供的上转换发光材料的化学组成式称量相应的原

材料，把上述稀土化合物溶解在一个容器中得到稀土离子水溶液，氟化钠溶解在另一个容器中得到氟化钠水溶液，然后将稀土离子溶液逐渐加入到不断搅拌的氟化钠溶液中形成沉淀，继续搅拌一段时间后静置，倒掉上清液，再加入去离子水，搅拌后静置，倒掉上清液，过滤，用乙醇冲洗得沉淀物，把沉淀物烘干，在保护气氛下，在 500~700 °C 灼烧 1~10 小时，冷却，粉碎，水洗，烘干，即得到一种红外光激发的上转换发光材料；

所说的保护气氛为氦气、氩气、氢气、四氟硅气体和氟化氢气体至少一种。

本发明提供的一种红外光激发的上转换发光材料的制备方法，制备过程中避开使用氢氟酸，从而避免了氢氟酸对人体和环境造成的危害，整个制备过程操作简单，安全，它可用广泛地用于实际生产；所获得的一种红外光激发的上转换发光材料在 980nm 激发下具有高发光强度，以商用发光材料 BaYF₅:Yb, Er 的发光强度为 100，其上转换发光强度约为为 120；其发光颜色纯；其可用广泛用于三位立体显示、红外探测，生物荧光示踪和防伪等诸多方面。

附图说明

图 1 为发光材料的 X 射线衍射谱

图 2 为 980 nm 激发下的一种红外光激发的上转换发光材料的上转换发射光谱；1 为实施例 1 所制备的上转换发光材料，2 为商用

BaYF₅:Yb,Er 发光材料。

具体实施方式

实施例 1

称取 15.3 克 YCl₃·6H₂O, 0.443 克 ErCl₃·6H₂O, 3.72 克 YbCl₃·5H₂O, 放入 500 ml 的容器中, 加入 300 ml 二次去离子水, 搅拌使它们完全溶解, 形成稀土离子溶液。称取 11.6g NaF, 放入另一个 800 ml 的容器中, 加入 300ml 二次去离子水水搅拌使其溶解。然后将稀土离子溶液逐渐加入到不断搅拌的氟化钠溶液中形成沉淀, 继续搅拌 1 小时后静置, 倒掉上清液, 再加入去离子水, 搅拌后静置, 倒掉上清液, 过滤, 用乙醇冲洗得沉淀物。沉淀物烘干, 将其在氩气保护下, 于 500 °C 灼烧 10 小时, 自然冷却后取出, 粉碎, 水洗, 烘干, 得到一种红外光激发的上转换发光材料。所获得的发光材料的上转换发光强度为 120。(商用发光材料 BaYF₅:Yb, Er 其强度为 100, 以下实施例均以该商用发光材料 BaYF₅:Yb, Er **发光强度为 100**)。

实施例 2

称取 16.3 克 Y(NO₃)₃·6H₂O, 0.443 克 Er(NO₃)₃·5H₂O, 3.82 克 Yb(NO₃)₃·3H₂O, 放入 500 ml 的容器中, 加入 300 ml 二次去离子水, 搅拌使它们完全溶解, 形成稀土离子溶液。称取 10.6g NaF, 放入另一个 800 ml 的容器中, 加入 300ml 水搅拌使其溶解。然后将稀土离子溶液逐渐加入到不断搅拌的氟化钠溶液中形成沉淀, 继续搅拌 2 时间

后静置，倒掉上清液，再加入去离子水，搅拌后静置，倒掉上清液，过滤，用乙醇冲洗得沉淀物。沉淀物烘干，将其放入炉中在氮气保护下于 600 °C 灼烧 3 小时，自然冷却后取出，粉碎，水洗，烘干，得到一种红外光激发的上转换发光材料。所获得的上转换发光强度为 120。

实施例 3

称取 16.3 克 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ，0.443 克 $Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ ，3.82 克 $Yb(NO_3)_3 \cdot 3H_2O$ ，放入 500 ml 的容器中，加入 300 ml 二次去离子水，搅拌使它们完全溶解，形成稀土离子溶液。称取 12.6g NaF，放入另一个 800 ml 的容器中，加入 300ml 水搅拌使其溶解。然后将稀土离子溶液逐渐加入到不断搅拌的氟化钠溶液中形成沉淀，继续搅拌 3 时间后静置，倒掉上清液，再加入去离子水，搅拌后静置，倒掉上清液，过滤，用乙醇冲洗得沉淀物。沉淀物烘干，将其放入炉中在氮气和氢气混合气体保护下于 650 °C 灼烧 2 小时，自然冷却后取出，粉碎，水洗，烘干，得到一种红外光激发的上转换发光材料。所获得的发光材料的上转换发光强度为 122。

实施例 4

称取 7.026 克 Y_2O_3 ，0.406 克 Er_2O_3 ，3.237 克 Yb_2O_3 放入 500 ml 的容器中，加入 100 ml 二次去离子水，搅拌成糊装，然后渐渐进入一定量的浓硝酸(65%)搅拌使它们完全溶解，再加入 200ml 去离子水形成稀土离子溶液。称取 18g NaF，放入另一个 800 ml 的容器中，加

入 400ml 水搅拌使其溶解。然后将稀土离子溶液逐渐加入到不断搅拌的氟化钠溶液中形成沉淀，继续搅拌 4 小时后静置，倒掉上清液，再加入去离子水，搅拌后静置，倒掉上清液，过滤，用乙醇冲洗得沉淀物。沉淀物烘，将其放入炉中在氮气和氟化氢气体的保护下于 700 °C 灼烧 1 小时，自然冷却后取出，粉碎，水洗，烘干，得到一种红外光激发的上转换发光材料。所获得的发光材料的上转换发光强度为 121。

实施例 5

称取 7.026 克 Y_2O_3 ，0.406 克 Er_2O_3 ，3.237 克 Yb_2O_3 放入 500 ml 的容器中，加入 100 ml 二次去离子水，搅拌成糊装，然后渐渐进入一定量的浓盐酸(36%)搅拌使它们完全溶解，再加入 200ml 去离子水形成稀土离子溶液。称取 18g NaF，放入另一个 800 ml 的容器中，加入 400ml 水搅拌使其溶解。然后将稀土离子溶液逐渐加入到不断搅拌的氟化钠溶液中形成沉淀，搅拌 2 小时后静置，倒掉上清液，再加入去离子水，搅拌后静置，倒掉上清液，过滤，用乙醇冲洗得沉淀物。沉淀物烘干，将其放入炉中在氮气和四氟化硅混合气体的保护下，于 600 °C 灼烧 4 小时，自然冷却后取出，粉碎，水洗，烘干，即得一种红外光激发的上转换发光材料。所获得的发光材料上转换发光强度为 119。

实施例 6

称取 15.3 克 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ，0.083 克 $Tm(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ，3.02 克

$\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ，放入 500 ml 的容器中，加入 300 ml 二次去离子水，搅拌使它们完全溶解，形成稀土离子溶液。称取 13.6g NaF，放入另一个 800 ml 的容器中，加入 300ml 水搅拌使其溶解。然后将稀土离子溶液逐渐加入到不断搅拌的氟化钠溶液中形成沉淀，搅拌 4 小时时间后静置，倒掉上清液，再加入去离子水，搅拌后静置，倒掉上清液，过滤，用乙醇冲洗得沉淀物。沉淀物烘干，把其放入炉中在氩气保护下，于 600 °C 灼烧 5 小时，自然冷却，粉碎，水洗，烘干，得到一种红外光激发的上转换发光材料。所获得的发光材料的上转换发光强度为 110。

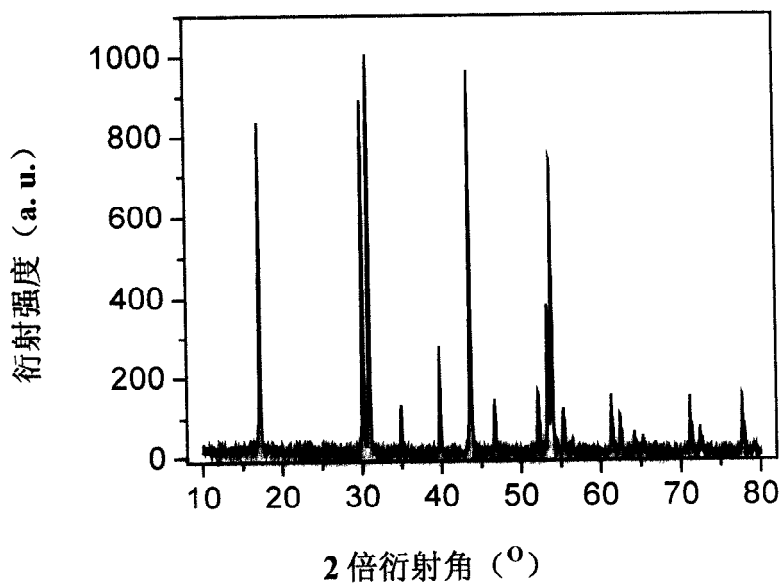


图 1

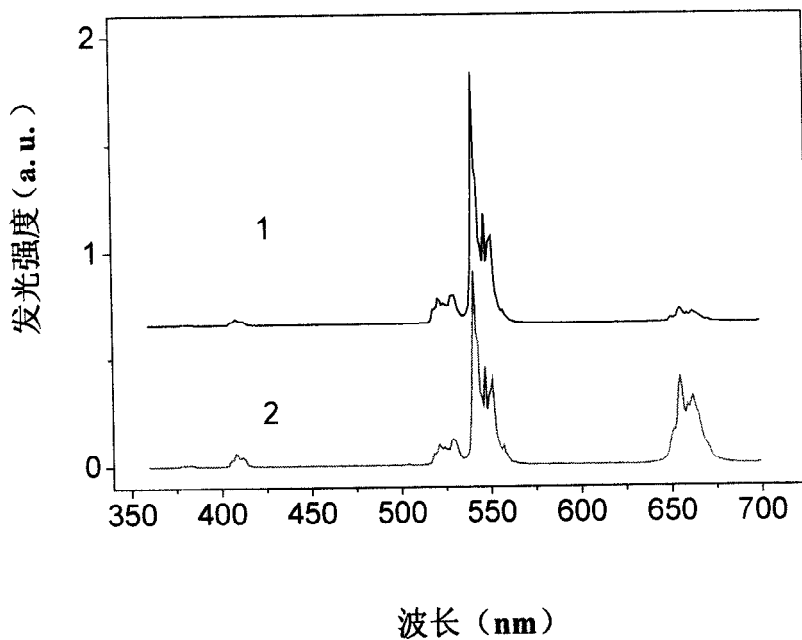


图 2