



(12)发明专利

(10)授权公告号 CN 106929019 B

(45)授权公告日 2019.08.23

(21)申请号 201710145461.1

(22)申请日 2017.03.13

(65)同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 106929019 A

(43)申请公布日 2017.07.07

(73)专利权人 盐城工学院
地址 224000 江苏省盐城市希望大道中路1号

(72)发明人 韩朋德 张鑫 姚云锋 张长森
焦宝祥 吴其胜 张其土

(74)专利代理机构 北京超凡志成知识产权代理
事务所(普通合伙) 11371
代理人 齐云

(51)Int.Cl.
C09K 11/84(2006.01)

(56)对比文件

CN 105018090 A,2015.11.04,
CN 101811722 A,2010.08.25,
CN 105753033 A,2016.07.13,
CN 102321481 A,2012.01.18,
G. A. Kumar等,.Synthesis and
Upconversion Spectroscopy of Yb Er Doped
M2O2S (M= La, Gd, Y) Phosphors.《Sci. Adv.
Mater.》.2012,第4卷(第5/6期),第623-630页.

审查员 张亚平

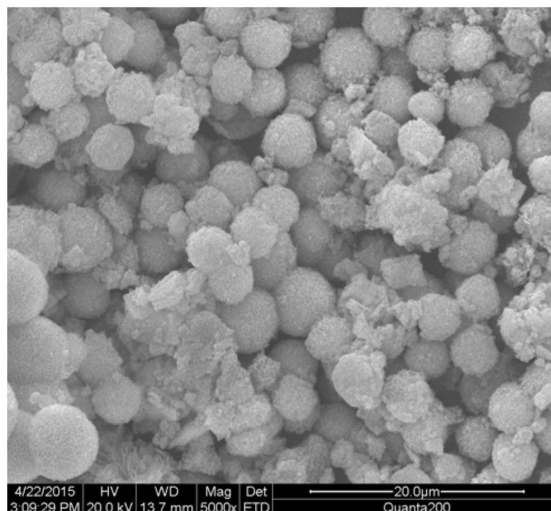
权利要求书1页 说明书8页 附图4页

(54)发明名称

一种多频谱响应发光材料的制备方法

(57)摘要

一种多频谱响应发光材料的制备方法,涉及无机光致发光材料领域。该发光材料通式为 $(Yb_{1-x-y}Eu_xEr_y)_2O_2S$, $0.005 \leq x \leq 0.02$ 且 $0.005 \leq y \leq 0.02$ 。该发光材料具有很高的光吸收与传能效率,对不同波段的光均有响应,实现单一发光材料的多功能化。上述发光材料的制备方法包括:按 $(1-x-y):x:y$ 将 $Yb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 、 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 和 $Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 溶于无水乙醇。加入聚乙烯吡咯烷酮和硫脲。将上述体系置入高压反应釜,200~240℃保温24~40h,冷却至室温。上述方法合成温度低,操作方便。



1. 一种多频谱响应发光材料的制备方法,其特征在于,所述多频谱响应发光材料的化学通式为 $(Yb_{1-x-y}Eu_xEr_y)_2O_2S$,其中, $0.005 \leq x \leq 0.02$ 且 $0.005 \leq y \leq 0.02$;

所述多频谱响应发光材料的制备方法具体包括:

将硝酸盐混合液、聚乙烯吡咯烷酮和硫脲的混合液置于 $200 \sim 240^\circ\text{C}$ 保温保压 $24 \sim 40\text{h}$,冷却至室温,得反应产物;

其中,所述硝酸盐混合液主要由 $Yb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 、 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 和 $Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 溶解于溶剂无水乙醇配制而成;

所述 $Yb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 、所述 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 和所述 $Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 三者的摩尔比为 $(1-x-y):x:y$;

每 $2x\text{mmol}$ 所述 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 需所述溶剂无水乙醇 $20 \sim 24\text{ml}$;

每 $2x\text{mmol}$ 所述 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 需所述聚乙烯吡咯烷酮 $3.6 \sim 4\text{g}$;

每 $2x\text{mmol}$ 所述 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 需所述硫脲 $3 \sim 5\text{mmol}$ 。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,每 $2x\text{mmol}$ 所述 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 需所述溶剂无水乙醇 $21 \sim 22\text{ml}$ 。

3. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,每 $2x\text{mmol}$ 所述 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 需所述聚乙烯吡咯烷酮 $3.7 \sim 3.9\text{g}$ 。

4. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,每 $2x\text{mmol}$ 所述 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 需所述硫脲 $3.5 \sim 4.5\text{mmol}$ 。

5. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,将所述硝酸盐混合液、所述聚乙烯吡咯烷酮和所述硫脲的混合液置于 $210 \sim 230^\circ\text{C}$ 保温保压 $30 \sim 36\text{h}$ 。

6. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述制备方法还包括将所述反应产物用无水乙醇洗涤并于 $50 \sim 70^\circ\text{C}$ 烘干。

7. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于, $0.01 \leq x \leq 0.02$ 且 $0.01 \leq y \leq 0.02$ 。

8. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于, $0.015 \leq x \leq 0.02$ 且 $0.015 \leq y \leq 0.02$ 。

9. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于, $x=0.02$ 且 $y=0.02$ 。

一种多频谱响应发光材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及无机光致发光材料领域,具体而言,涉及一种多频谱响应发光材料的制备方法。

背景技术

[0002] 无机光致发光材料依赖外界光源进行照射,从而获得能量,产生激发导致发光,是一种用途广泛的功能材料。近年来,无机光致发光材料的代表为稀土离子发光及稀土荧光材料。然而,稀土光致发光材料的种类有很多种,为了实现不同的功能,研究人员往往选择不同的材料体系和不同的稀土种类,一种稀土光致发光材料难以满足多种用途的需要。

发明内容

[0003] 本发明的目的在于提供一种多频谱响应发光材料,其具有非常高的光吸收与传能效率,对不同波段的光均有响应,可实现单一发光材料的多功能化和多用途应用。

[0004] 本发明的另一目的在于提供一种多频谱响应发光材料的制备方法,其制备过程操作安全,合成温度低,操作方便,该制备方法制得的多频谱响应发光材料具有非常高的光吸收与传能效率,对不同波段的光均有响应,可实现单一发光材料的多功能化和多用途应用。

[0005] 本发明的实施例是这样实现的:

[0006] 一种多频谱响应发光材料,其化学通式为 $(Yb_{1-x-y}Eu_xEr_y)_2O_2S$,其中, $0.005 \leq x \leq 0.02$ 且 $0.005 \leq y \leq 0.02$ 。

[0007] 一种上述的多频谱响应发光材料的制备方法,其包括:

[0008] 将硝酸盐混合液、聚乙烯吡咯烷酮和硫脲的混合液置于 $200 \sim 240^\circ\text{C}$ 保温保压 $24 \sim 40\text{h}$,冷却至室温,得反应产物。

[0009] 其中,硝酸盐混合液主要由 $Yb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 、 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 和 $Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 溶于溶剂无水乙醇配制而成。 $Yb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 、 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 和 $Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 三者的摩尔比为 $(1-x-y):x:y$ 。

[0010] 每 $2x\text{mmol}$ $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 需溶剂无水乙醇 $20 \sim 24\text{ml}$ 。每 $2x\text{mmol}$ $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 需聚乙烯吡咯烷酮 $3.6 \sim 4\text{g}$ 。每 $2x\text{mmol}$ $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 需硫脲 $3 \sim 5\text{mmol}$ 。

[0011] 本发明实施例的有益效果是:本发明实施例提供的多频谱响应发光材料具有较高的化学稳定性和热稳定性,不溶于水,熔点高达 $2000 \sim 2200^\circ\text{C}$,禁带宽度为 $4.6 \sim 4.8\text{eV}$,适合于掺杂离子或进行结构修饰,可应用于生产其他功能材料。该多频谱响应发光材料具有非常高的光吸收与传能效率,其特殊的六角晶体结构具有较宽敞的空间结构,允许一定量的阳离子和阴离子空位形成及一定量的间隙离子进入,而晶体结构基本保持不变,可以在保证材料本身的稳定性的前提下进一步提高光吸收效率与传能效率,有利于提高光致发光效率。此外,该多频谱响应发光材料对不同波段的光均有不同响应,可实现单一发光材料的多功能化和多用途应用,大大提高了该多频谱响应发光材料的普适性,扩充了其适用面。该多频谱响应发光材料是一种非常好的稀土光致发光材料。

[0012] 本发明实施例提供的上述的多频谱响应发光材料的制备方法,制备过程操作安全,体系稳定可靠,具有合成温度低、操作方便等优点。其制得的多频谱响应发光材料具有非常高的光吸收与传能效率,对不同波段的光均有响应,可实现单一发光材料的多功能化和多用途应用。

附图说明

[0013] 为了更清楚地说明本发明实施例的技术方案,下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍,应当理解,以下附图仅示出了本发明的某些实施例,因此不应被看作是对范围的限定,对于本领域普通技术人员来讲,在不付出创造性劳动的前提下,还可以根据这些附图获得其他相关的附图。

[0014] 图1为本发明实施例提供的发光材料1的XRD衍射图谱;

[0015] 图2为本发明实施例提供的发光材料1的扫描电镜图片;

[0016] 图3为本发明实施例提供的发光材料1在254nm紫外光激发下的荧光光谱;

[0017] 图4为本发明实施例提供的发光材料2在395nm紫外光激发下的荧光光谱;

[0018] 图5为本发明实施例提供的发光材料3在465nm蓝光激发下的荧光光谱;

[0019] 图6为本发明实施例提供的发光材料4在980nm近红外光激发下的荧光光谱;

[0020] 图7为本发明实施例提供的发光材料5在1064nm近红外光激发下的荧光光谱;

[0021] 图8为本发明实施例提供的发光材料6在1540nm近红外光激发下的荧光光谱。

具体实施方式

[0022] 下面将结合实施例对本发明的实施方案进行详细描述,但是本领域技术人员将会理解,下列实施例仅用于说明本发明,而不应视为限制本发明的范围。实施例中未注明具体条件者,按照常规条件或制造商建议的条件进行。所用试剂或仪器未注明生产厂商者,均为可以通过市售购买获得的常规产品。

[0023] 下面对本发明实施例的多频谱响应发光材料的制备方法进行具体说明。

[0024] 本发明的实施例提供一种多频谱响应发光材料的制备方法,包括:

[0025] 按多频谱响应发光材料的化学通式 $(Yb_{1-x-y}Eu_xEr_y)_2O_2S$ 中的摩尔比例将相应的 $Yb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 、 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 和 $Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 溶解于溶剂无水乙醇,即 $Yb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 、 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 和 $Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 三者的摩尔比为 $(1-x-y):x:y$,混匀得硝酸盐混合液。

[0026] 需要说明的是,上述的溶剂无水乙醇即为无水乙醇,作为溶剂并提供反应场所,使 $Yb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 、 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 和 $Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 均可以完全溶解,保证 $Yb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 、 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 和 $Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 均充分分散于无水乙醇体系当中且三者互相充分接触。无水乙醇体系作为反应场所可以提供更大的反应接触面积,有助于反应速率的提高以及反应体系的稳定,不仅可以提供更高的反应速率,还可以有效防止在反应过程中出现反应物的局部性析出。

[0027] 进一步地,向硝酸盐混合液加入聚乙烯吡咯烷酮和硫脲,混匀得混合反应液。

[0028] 其中,聚乙烯吡咯烷酮作为模板剂和结构取向剂,由于受无水乙醇反应体系的影响,聚乙烯吡咯烷酮完全溶解于反应体系中,聚乙烯吡咯烷酮连同 $Yb(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 、 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 和 $Er(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 三者均全部分散于无水乙醇体系当中且互相充分接触,加上

无水乙醇体系作为反应场所提供了更大的反应接触面积,使聚乙烯吡咯烷酮可以充分与 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 三者相接触,可以保证 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 三者沿聚乙烯吡咯烷酮的长链具有充分的转向与匹配空间,使 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 三者的特异性活性中心可以充分反应,有利于充分发挥聚乙烯吡咯烷酮的取向作用,保证反应的充分有效进行。

[0029] 需要说明的是,硫脲用于提供硫。

[0030] 进一步地,将混合反应液于 $200\sim 240^\circ\text{C}$ 保温保压 $24\sim 40\text{h}$,冷却至室温,得反应产物。反应产物可以通过过滤、离心等分离方式分离出来。

[0031] 将混合反应液于 $200\sim 240^\circ\text{C}$ 保温保压 $24\sim 40\text{h}$,可以为反应体系提供一个相对稳定的反应环境,反应体系压力基本均衡,且在 $200\sim 240^\circ\text{C}$ 的保温环境中,在该温度范围内,反应体系具有较佳的反应速率和稳定性,不仅满足了反应速率较快,而且整个反应体系均很稳定,不会出现反应组分的损失,也不会出现反应产物的破坏。需要说明的是,可以采用高压反应釜进行保压,但不仅限于此。

[0032] 冷却时可以采用自然冷却,也可以采用气流吹冷或者冷藏冷却等,较优选地,采用自然冷却可以使得到的反应产物的颗粒更加均匀。

[0033] 需要说明的是,多频谱响应发光材料的化学通式 $(\text{Yb}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Er}_y)_2\text{O}_2\text{S}$ 中, $0.005\leq x\leq 0.02$ 且 $0.005\leq y\leq 0.02$ 。在上述的制备方法中,每 2xmmol $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 需溶剂无水乙醇 $20\sim 24\text{ml}$ 。每 2xmmol $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 需聚乙烯吡咯烷酮 $3.6\sim 4\text{g}$ 。每 2xmmol $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 需硫脲 $3\sim 5\text{mmol}$ 。

[0034] 进一步地,在本发明较佳的实施例中,本发明实施例提供的多频谱响应发光材料的制备方法还包括将分离出来的反应产物用无水乙醇洗涤,并于 $50\sim 70^\circ\text{C}$ 烘干。用无水乙醇洗涤时一般洗涤 $3\sim 5$ 次即可。

[0035] 需要说明的是,由于反应产物呈粉末状,在进行洗涤时,采用离心的方式进行分离。

[0036] 需要说明的是,上述的用于洗涤反应产物的无水乙醇即为与上述的溶剂无水乙醇相同的无水乙醇。使用无水乙醇进行洗涤,可以保证在洗涤过程中,反应产物保持其稳定性不会受到破坏,也不会引入新的杂质,并且,在后续烘干过程中乙醇可以完全挥发,使最终产物中不含乙醇,保证除杂的彻底性。于 $50\sim 70^\circ\text{C}$ 温度范围内进行烘干是为了保证可以有效使无水乙醇挥发的前提下,进一步保证了产品的稳定性。

[0037] 进一步地,在本发明较佳的实施例中,每 2xmmol $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 所需溶剂无水乙醇为 $21\sim 22\text{ml}$ 。溶剂无水乙醇为 $21\sim 22\text{ml}$ 时可以在保证整个反应体系充分分散并相互充分接触的前提下减少了溶剂的用量,使反应体系中各个组分的浓度均有所提升,可以进一步提高反应速率,缩短反应时间,但并不会影响 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 三者沿聚乙烯吡咯烷酮的长链进行转向与特异性匹配匹配,使 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 三者的特异性活性中心可以充分反应,保证反应速率不会因为浓度过大而出现降低的问题。

[0038] 进一步地,在本发明较佳的实施例中,将混合反应液于 $210\sim 230^\circ\text{C}$ 保温保压 $30\sim 36\text{h}$ 。随着反应的进行,反应速率逐渐降低,随着反应的进一步继续,特别是反应时间到 36h 之后,反应速率基本上可以忽略不计,继续反应所带来的产物生成基本可以忽略,本着成

本-收益的平衡原则,将反应时间控制在30~36h最佳。

[0039] 进一步地,在本发明较佳的实施例中,每2xmmol $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 所需聚乙烯吡咯烷酮为3.7~3.9g。

[0040] 进一步地,在本发明较佳的实施例中,每2xmmol $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 所需硫脲为3.5~4.5mmol。

[0041] 进一步地,在本发明较佳的实施例中,将反应产物洗涤后于55~60℃烘干。

[0042] 上述改动均可以在保证反应体系稳定性的基础上,一方面做到节约成本,另一方面可以进一步提高反应体系的反应速率。

[0043] 进一步地,在本发明较佳的实施例中,在多频谱响应发光材料的化学通式 $(\text{Yb}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Er}_y)_2\text{O}_2\text{S}$ 中, $0.01 \leq x \leq 0.02$ 且 $0.01 \leq y \leq 0.02$ 。

[0044] 进一步地,在本发明较佳的实施例中,在多频谱响应发光材料的化学通式 $(\text{Yb}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Er}_y)_2\text{O}_2\text{S}$ 中, $0.015 \leq x \leq 0.02$ 且 $0.015 \leq y \leq 0.02$ 。

[0045] 进一步地,在本发明较佳的实施例中,在多频谱响应发光材料的化学通式 $(\text{Yb}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Er}_y)_2\text{O}_2\text{S}$ 中, $x=0.02$ 且 $y=0.02$ 。特别是当 $x=0.02$ 且 $y=0.02$ 时,所制得的多频谱响应发光材料性质更佳。

[0046] 总体而言,上述制备方法在制备过程操作安全,体系稳定可靠,具有合成温度低、操作方便等优点。制得的多频谱响应发光材料具有非常高的光吸收与传能效率,对不同波段的光均有响应,可实现单一发光材料的多功能化和多用途应用。

[0047] 本发明的实施例还提供一种多频谱响应发光材料,其化学通式为 $(\text{Yb}_{1-x-y}\text{Eu}_x\text{Er}_y)_2\text{O}_2\text{S}$,其中, $0.005 \leq x \leq 0.02$ 且 $0.005 \leq y \leq 0.02$ 。该多频谱响应发光材料是通过上述的多频谱响应发光材料的制备方法制得。

[0048] 该多频谱响应发光材料具有较高的化学稳定性、热稳定性以及非常高的光吸收与传能效率。禁带宽度为4.6~4.8eV,适合于掺杂离子或进行结构修饰,可用于生产其他功能材料。特别是其特殊的六角晶体结构具有较宽敞的空间结构,允许一定量的阳离子和阴离子空位形成及一定量的间隙离子进入,而晶体结构基本保持不变,可以在保证材料本身的稳定性的前提下进一步进行结构修饰,进一步提高光吸收效率与传能效率,即有利于进一步提高光致发光效率。

[0049] 其不溶于水,熔点高达2000~2200℃,这使得该多频谱响应发光材料的适用范围大大提高,可以应用于不同辐射强度以及不同温度下的材料的发光改造。

[0050] 此外,该多频谱响应发光材料对不同波段的光均有不同响应,可实现单一发光材料的多功能化和多用途应用,大大提高了该多频谱响应发光材料的普适性,扩充了其适用面。该多频谱响应发光材料是一种非常好的稀土光致发光材料。

[0051] 下面结合具体实施例对上述的多频谱响应发光材料的制备方法进行进一步说明。

[0052] 实施例1

[0053] 本实施例提供一种多频谱响应发光材料的制备方法。包括:

[0054] 将0.8893g的 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、0.0045g的 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和0.0044g的 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,完全溶解于20ml无水乙醇中,混合均匀,制成硝酸盐混合液。

[0055] 将4.0g聚乙烯吡咯烷酮和0.2284g硫脲,完全溶解于上述的硝酸盐混合液中,混合均匀,得混合反应液。

[0056] 将混合反应液置于高压反应釜中,于200℃条件下反应24h后,自然降温至室温,得反应产物并将反应产物离心分离出来。

[0057] 将反应产物用无水乙醇洗涤3次,洗涤后于50℃下烘干,得到多频谱响应发光材料。

[0058] 实施例2

[0059] 本实施例提供一种多频谱响应发光材料的制备方法,包括:

[0060] 将0.8758g的 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、0.0089g的 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和0.0133g的 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,完全溶解于21ml无水乙醇中,混合均匀,制成硝酸盐混合液。

[0061] 将3.9g聚乙烯吡咯烷酮和0.2664g硫脲,完全溶解于上述的硝酸盐混合液中,混合均匀,得混合反应液。

[0062] 将混合反应液置于高压反应釜中,于210℃条件下反应28h后,自然降温至室温,得反应产物并将反应产物离心分离出来。

[0063] 将反应产物用无水乙醇洗涤4次,洗涤后于55℃下烘干,得到多频谱响应发光材料。

[0064] 实施例3

[0065] 本实施例提供一种多频谱响应发光材料的制备方法,包括:

[0066] 将0.8668g的 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、0.0134g的 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和0.0177g的 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,完全溶解于22ml无水乙醇中,混合均匀,制成硝酸盐混合液。

[0067] 将3.8g聚乙烯吡咯烷酮和0.3045g硫脲,完全溶解于上述的硝酸盐混合液中,混合均匀,得混合反应液。

[0068] 将混合反应液置于高压反应釜中,于220℃条件下反应30h后,自然降温至室温,得反应产物并将反应产物离心分离出来。

[0069] 将反应产物用无水乙醇洗涤5次,洗涤后于60℃下烘干,得到多频谱响应发光材料。

[0070] 实施例4

[0071] 本实施例提供一种多频谱响应发光材料的制备方法,包括:

[0072] 将0.8713g的 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、0.0178g的 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和0.0089g的 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,完全溶解于22ml无水乙醇中,混合均匀,制成硝酸盐混合液。

[0073] 将3.8g聚乙烯吡咯烷酮和0.3045g硫脲,完全溶解于上述的硝酸盐混合液中,混合均匀,得混合反应液。

[0074] 将混合反应液置于高压反应釜中,于220℃条件下反应32h后,自然降温至室温,得反应产物并将反应产物离心分离出来。

[0075] 将反应产物用无水乙醇洗涤3次,洗涤后于60℃下烘干,得到多频谱响应发光材料。

[0076] 实施例5

[0077] 本实施例提供一种多频谱响应发光材料的制备方法,包括:

[0078] 将0.8758g的 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、0.0045g的 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和0.0177g的 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,完全溶解于23ml无水乙醇中,混合均匀,制成硝酸盐混合液。

[0079] 将3.7g聚乙烯吡咯烷酮和0.3425g硫脲,完全溶解于上述的硝酸盐混合液中,混合

均匀,得混合反应液。

[0080] 将混合反应液置于高压反应釜中,于230℃条件下反应36h后,自然降温至室温,得反应产物并将反应产物离心分离出来。

[0081] 将反应产物用无水乙醇洗涤4次,洗涤后于65℃下烘干,得到多频谱响应发光材料。

[0082] 实施例6

[0083] 本实施例提供一种多频谱响应发光材料的制备方法,包括:

[0084] 将0.8623g的 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 、0.0178g的 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和0.0177g的 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,完全溶解于24ml无水乙醇中,混合均匀,制成硝酸盐混合液。

[0085] 将3.6g聚乙烯吡咯烷酮和0.3806g硫脲,完全溶解于上述的硝酸盐混合液中,混合均匀,得混合反应液。

[0086] 将混合反应液置于高压反应釜中,于240℃条件下反应40h后,自然降温至室温,得反应产物并将反应产物离心分离出来。

[0087] 将反应产物用无水乙醇洗涤5次,洗涤后于70℃下烘干,得到多频谱响应发光材料。

[0088] 实施例7

[0089] 本实施例提供一系列多频谱响应发光材料,该一系列多频谱响应发光材料分别由实施例1~6所提供的多频谱响应发光材料的制备方法制得。该一系列多频谱响应发光材料分别命名为发光材料1、发光材料2、发光材料3、发光材料4、发光材料5和发光材料6,分别对应实施例1~6所提供的多频谱响应发光材料的制备方法。

[0090] 试验例1

[0091] 多频谱响应发光材料的XRD物相分析和显微结构测试

[0092] 用X射线衍射仪(XRD,D/Max2500)对实施例7所对提供的发光材料1进行物相组成分析,并采用扫描电子显微镜(SEM,JEOL-6310)进行微观形貌分析。结果分别如图1和图2所示。

[0093] 从图1可以看出,主要衍射峰的位置都与六方 $\text{Yb}_2\text{O}_2\text{S}$ 相对应,并且没有其他物质相的峰存在。这表明发光材料1具有六角晶体结构,而六角晶体结构允许一定量的阳离子和阴离子空位形成及一定量的间隙离子进入,同时晶体结构基本保持不变,可以在保证材料本身的稳定性的前提下进一步进行结构修饰,进一步提高光吸收效率与传能效率,即有利于进一步提高光致发光效率。是一种非常好的稀土光致发光材料体系。

[0094] 图2的扫描电镜的测试结果显示样品颗粒呈现微米级的三维花球,出现了明显的三维自组装结构,花球的平均直径为4~6 μm ,微米花球分散性较好,颗粒尺寸较均匀。这表明发光材料1对激发光具有较强的吸收效率,有利于提高发光材料1的光致发光效率。此外,上述结构也使得发光材料1在应用过程中,更容易进行使用。

[0095] 试验例2

[0096] 多频谱响应发光材料在254nm紫外光激发下的荧光光谱测试

[0097] 采用F4600型荧光光谱仪对发光材料1进行在254nm紫外光激发下的荧光光谱测试,测试波段范围550~750nm,测试结果见图3。

[0098] 从图3可以看出,发光材料1在波长254nm紫外光激发下发出616nm的红光。

[0099] 试验例3

[0100] 多频谱响应发光材料在395nm紫外光激发下的荧光光谱测试

[0101] 采用F4600型荧光光谱仪对发光材料2进行在395nm紫外光激发下的荧光光谱测试,测试波段范围550~750nm,测试结果见图4。

[0102] 从图4可以看出,发光材料2在波长395nm紫外光激发下发出615nm的红光。

[0103] 试验例4

[0104] 多频谱响应发光材料在465nm蓝光激发下的荧光光谱测试

[0105] 采用F4600型荧光光谱仪对发光材料3进行在465nm蓝光激发下的荧光光谱测试,测试波段范围550~750nm,测试结果见图5。

[0106] 从图5可以看出,发光材料3在波长465nm蓝光激发下发出614nm的红光。

[0107] 试验例5

[0108] 多频谱响应发光材料在980nm近红外光激发下的荧光光谱测试

[0109] 采用F4600型荧光光谱仪对发光材料4进行在980nm近红外光激发下的荧光光谱测试,测试波段范围500~750nm,测试结果见图6。

[0110] 从图6可以看出,发光材料4在波长980nm近红外光激发下发出多个波段的绿光和红光。

[0111] 试验例6

[0112] 多频谱响应发光材料在1064nm近红外光激发下的荧光光谱测试

[0113] 采用F4600型荧光光谱仪对发光材料5进行在1064nm近红外光激发下的荧光光谱测试,测试波段范围400~900nm,测试结果见图7。

[0114] 从图7可以看出,发光材料5在波长1064nm近红外光激发下发出476nm的蓝光和570nm的黄光。

[0115] 试验例7

[0116] 多频谱响应发光材料在1540nm近红外光激发下的荧光光谱测试

[0117] 采用F4600型荧光光谱仪对发光材料6进行在1540nm近红外光激发下的荧光光谱测试,测试波段范围450~700nm,测试结果见图8。

[0118] 从图8可以看出,发光材料6在波长1540nm近红外光激发下发出多个波段的绿光和红光。

[0119] 综上所述,本发明实施例提供的多频谱响应发光材料,对254nm紫外光、395nm紫外光、465nm蓝光、980nm近红外光、1064nm近红外光和1540nm近红外光均有不同程度的响应,有效解决了一种稀土光致发光材料实现多种用途的问题。可实现单一发光材料的多功能化和多用途应用,大大提高了该多频谱响应发光材料的普适性,扩充了其适用面。该多频谱响应发光材料是一种非常好的稀土光致发光材料。本发明实施例提供的多频谱响应发光材料可应用于照明、显示、防伪、装饰、安全等多方面。

[0120] 本发明提供的多频谱响应发光材料的制备方法,该方法制备的发光材料的颗粒呈现微米级的三维花球,花球的平均直径为4~6 μm ,分散性较好,颗粒尺寸较为均匀,具有合成温度低、操作方便等优点。制得的多频谱响应发光材料具有非常高的光吸收与传能效率,对不同波段的光均有响应,可实现单一发光材料的多功能化和多用途应用。

[0121] 以上所述仅为本发明的优选实施例而已,并不用于限制本发明,对于本领域的技

术人员来说,本发明可以有各种更改和变化。凡在本发明的精神和原则之内,所作的任何修改、等同替换、改进等,均应包含在本发明的保护范围之内。

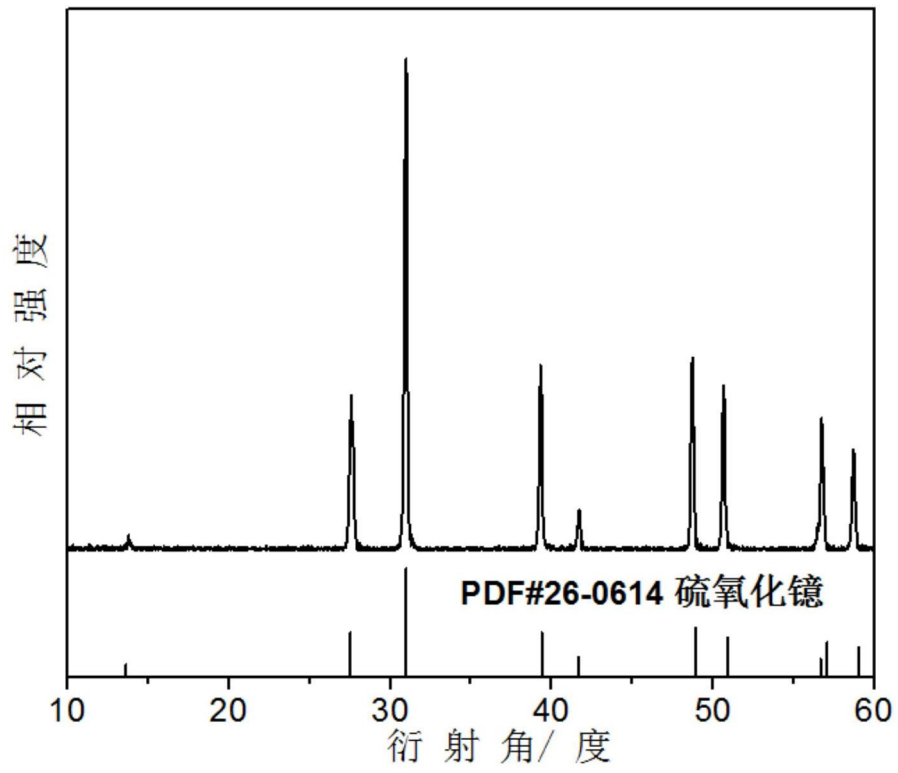


图1

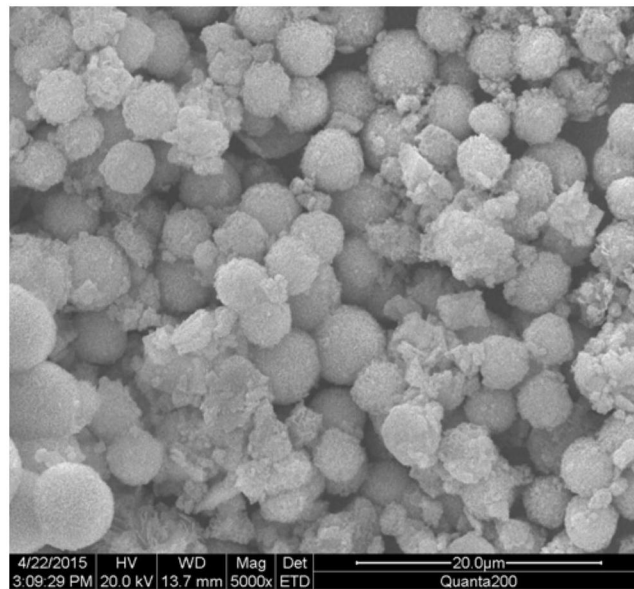


图2

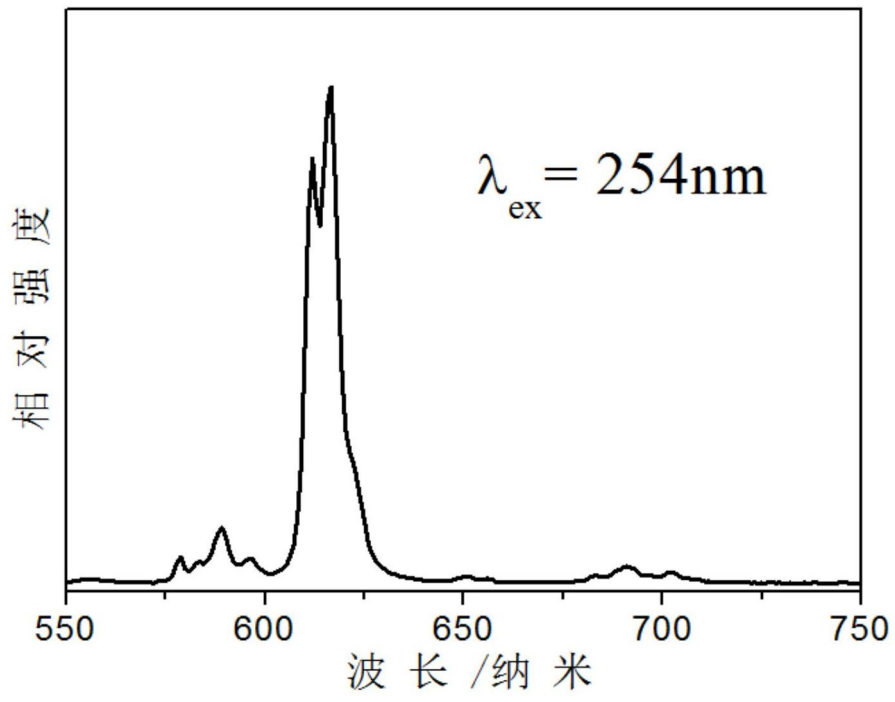


图3

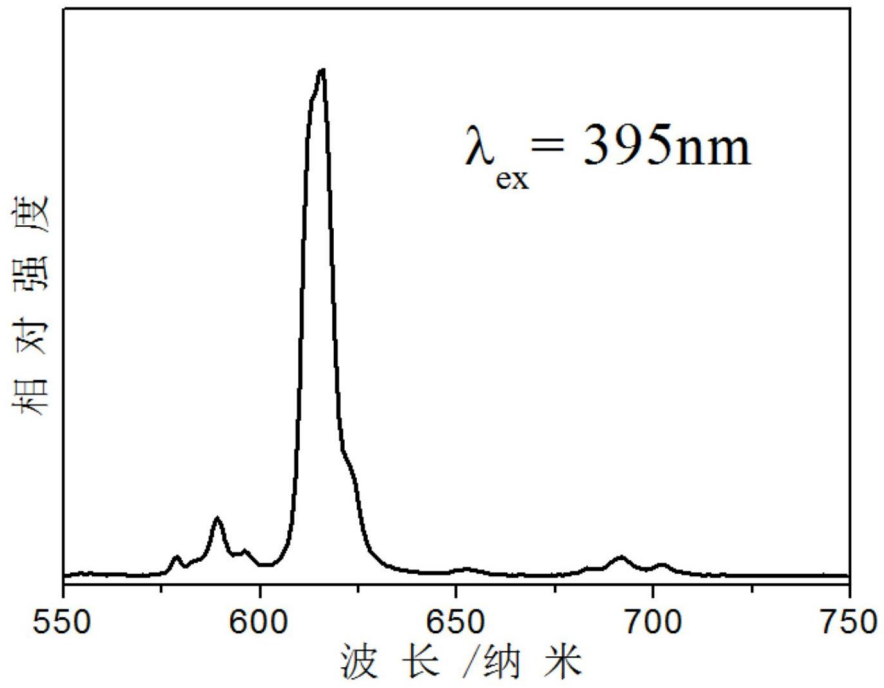


图4

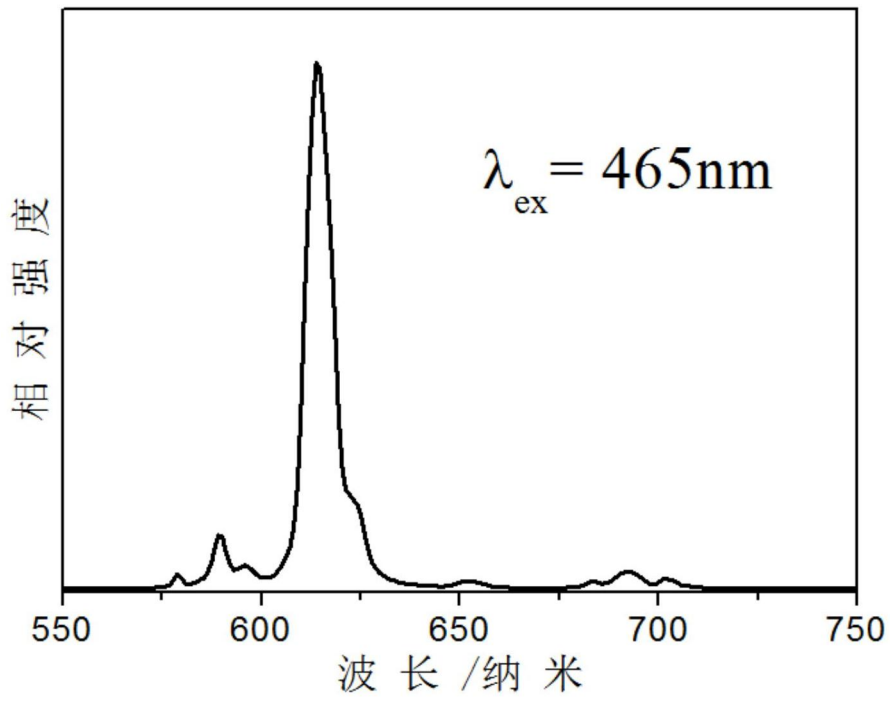


图5

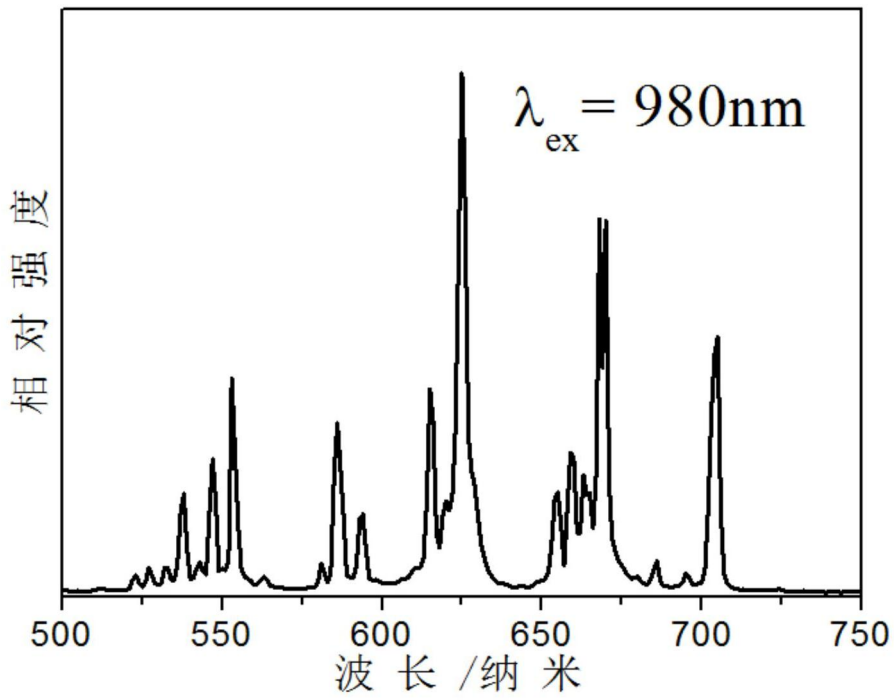


图6

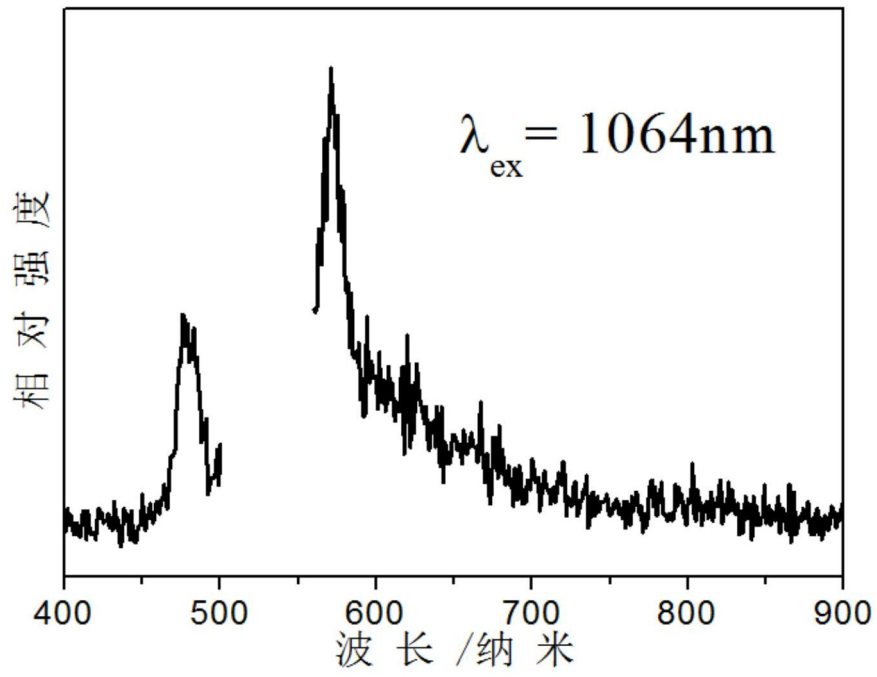


图7

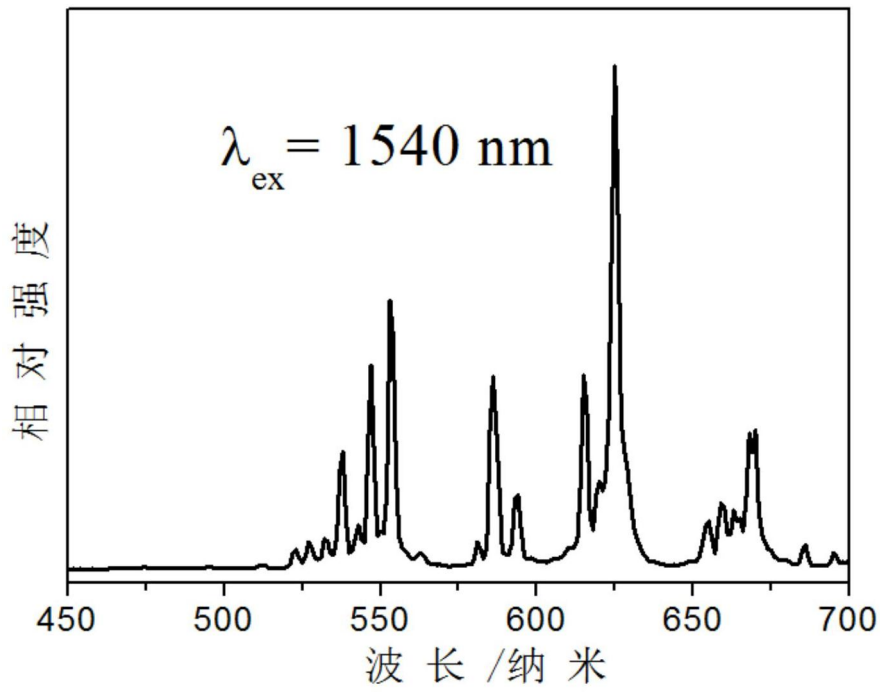


图8