



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102295929 A

(43) 申请公布日 2011. 12. 28

(21) 申请号 201110157305. X

(22) 申请日 2011. 06. 13

(71) 申请人 浙江东晶光电科技有限公司

地址 321016 浙江省金华市秋滨街道花溪路
218 号(330 国道北金帆街西侧)

(72) 发明人 李京波 李庆跃 李凯 孟秀清
韩聪 池旭明 李树深 夏建白

(74) 专利代理机构 金华科源专利事务所有限公
司 33103

代理人 黄飞

(51) Int. Cl.

C09K 11/68(2006. 01)

权利要求书 1 页 说明书 4 页

(54) 发明名称

具有核壳结构 TiO_2 基纳米晶上转换发光材料的
制备方法

(57) 摘要

本发明涉及上转换发光材料技术领域, 具体是一种制备上转换发光材料的方法, 首先通过溶胶-凝胶方法制备出包埋的非晶基体中的 $\text{TiO}_2\text{:Er-Yb}$ 纳米晶上转换发光材料, 然后将该上转换发光材料浸在 $\text{Mo}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中进行化学修饰, 在 500-1000℃ 温度下退火, 制得具有核壳结构 TiO_2 基纳米晶上转换发光材料。本发明一方面利用包埋在 $\text{TiO}_2\text{:Er-Yb}$ 纳米晶外的非晶来降低 $\text{TiO}_2\text{:Er-Yb}$ 纳米晶的光散射, 一方面利用表面修饰所形成的壳体减少表面态来提高上转换发光的效率, 不仅具有简单易行、能大大提高发光性能、获得高发光强度和高亮度的优点, 还具有发光效率高等优点, 尤其降低了生产成本、减少了有机溶剂的毒性。

1. 一种具有核壳结构 TiO_2 基纳米晶上转换发光材料的制备方法,其特征在于:首先通过溶胶-凝胶方法制备出包埋在非晶基体中的 $\text{TiO}_2\text{:Er-Yb}$ 纳米晶上转换发光材料,然后将该上转换发光材料浸在 $\text{Mo}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中进行化学修饰,在 $500\text{--}1000^\circ\text{C}$ 温度下退火,制得具有核壳结构的 TiO_2 基纳米晶上转换发光材料。

2. 根据权利要求 1 所述的具有核壳结构 TiO_2 基纳米晶上转换发光材料的制备方法,其特征在于:所述包埋在非晶基体中的 $\text{TiO}_2\text{:Er-Yb}$ 纳米晶上转换发光材料,是以纯度在 99.5% 以上的 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 做溶剂,并以含有 Er^{3+} 的 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液和含有 Yb^{3+} 的 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液制备而成,其中 Er^{3+} 的摩尔比例为 $0.5 \sim 2.5\%$, Yb^{3+} 的摩尔比例为 $4 \sim 20\%$ 。

3. 根据权利要求 1 或 2 所述的具有核壳结构 TiO_2 基纳米晶上转换发光材料的制备方法,其特征在于:

a、采用简单的溶胶-凝胶方法,以钛酸四丁酯作为反应前驱物,以纯度在 99.5% 以上的 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 做溶剂,并加入乙酸调节 PH 值,在搅拌下将前驱物与溶剂充分混合;

b、将 Er^{3+} 、 Yb^{3+} 等稀土离子掺杂剂溶于纯度在 99.5% 以上的 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 中,溶解后加入步骤 1 中的钛酸四丁酯溶液中;

c、将整个反应作为一个系统在室温下搅拌,使其充分反应 1-6h;

d、将系统静止 2-5h;

e、将反应系统移到烘箱中,在 $200\text{--}250^\circ\text{C}$ 将溶液蒸发掉;

f、将反应得到的样品在 $500\text{--}1000^\circ\text{C}$ 退火;

g、将退火后的样品在 $\text{Mo}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中进行化学修饰 10-50h,置于 $800\text{--}1000^\circ\text{C}$ 退火。

4. 根据权利要求 3 所述的具有核壳结构 TiO_2 基纳米晶上转换发光材料的制备方法,其特征在于:所述的钛酸四丁酯浓度控制在 $0.05\text{--}0.2\text{M}$ 之间, Er^{3+} 稀土离子掺杂剂在反应溶液中的摩尔比例控制在 $0.5\text{--}2.5\%$ 之间、 Yb^{3+} 稀土离子掺杂剂在反应溶液中的摩尔比例控制在 $4\text{--}20\%$ 之间。

5. 根据权利要求 1 或 3 所述的具有核壳结构 TiO_2 基纳米晶上转换发光材料的制备方法,其特征在于:所述的 $\text{Mo}(\text{NO}_3)_3$ 的浓度为 0.1M ,是通过将 MoCl_3 、浓硝酸与去离子水按 $1 : 3 : 533$ 的摩尔比混合得到的。

具有核壳结构 TiO_2 基纳米晶上转换发光材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明涉及上转换发光材料技术领域,特别是一种包埋在非晶基体中的具有核壳结构 TiO_2 基纳米晶上转换发光材料的制备方法。

背景技术

[0002] 上转换发光材料近年来在短波长激光器、传感器、平板显示、LED 器件、生物荧光标识、军事防伪等领域得到了广泛的应用。尤其是在生物荧光标识应用方面,要求基质材料具有较好的生物相容性、亲水性和光稳定性。 TiO_2 作为直接宽带隙的半导体材料,具有无毒环保、稳定性好等优异性能,在生物探测器、光催化、太阳能电池等光电子器件中具有重要的应用价值。因此是一种理想的上转换发光基质材料。关于 TiO_2 基上转换发光材料的制备有多种方法。2003 年 A. Patra 等人 (Chem. Mater. 15(2003)3650-3655) 采用溶胶-乳状液-凝胶法制备出了 $\text{TiO}_2:\text{Er}$ 纳米晶,2008 年 G. J. Feng 等人 (J. Phys. Chem. C112(2008)13692-13699) 通过研磨和溶胶-凝胶两步方法制备出了 $\text{TiO}_2:\text{Er}$ 纳米晶,2011 年 Z. W. Yang 等人 (Solid State Communications 151(2011)364-367) 通过自组装和溶胶-凝胶结合的方法制备出了 $\text{TiO}_2:\text{Yb-Er}$ 上转换发光材料。但以上研究制备方法都比较复杂。而且到目前为止,还没有包埋在非晶基体中的核壳结构的 TiO_2 基纳米晶的上转换发光材料的报道。

发明内容

[0003] 针对以上问题,本发明的目的是提供一种简单易行、发光性能高且能获得高发光强度和高亮度的包埋在非晶基体中的具有核壳结构 TiO_2 基纳米晶上转换发光材料的制备方法。

[0004] 本发明通过以下技术方案实现:

[0005] 本发明首先通过溶胶-凝胶方法制备出包埋在非晶基体中的 $\text{TiO}_2:\text{Er-Yb}$ 纳米晶上转换发光材料,然后将该上转换发光材料浸在 $\text{Mo}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中进行化学修饰,在 500-1000℃ 温度下退火,即将 $\text{TiO}_2:\text{Er-Yb}$ 纳米晶上转换发光材料浸在 $\text{Mo}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中进行化学修饰,制得具有核壳结构 TiO_2 基纳米晶上转换发光材料。本发明一方面利用包埋在 $\text{TiO}_2:\text{Er-Yb}$ 纳米晶外的非晶来降低 $\text{TiO}_2:\text{Er-Yb}$ 纳米晶的光散射,一方面利用表面修饰所形成的壳体减少表面态来提高上转换发光的效率。不仅具有简单易行、能大大提高发光性能、获得高发光强度和高亮度的优点,还具有发光效率高等优点,特别是以乙醇 ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) 做溶剂,既降低了生产成本又减少了有机溶剂的毒性,是一种既经济实惠又环保的制备方法。

[0006] 本发明所述的包埋在非晶基体中的核壳结构的 $\text{TiO}_2:\text{Er-Yb}$ 纳米晶体,以纯度在 99.5% 以上的 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 做溶剂,并以 Er^{3+} 和 Yb^{3+} 做掺杂剂制备而成, Er^{3+} 和 Yb^{3+} 在反应溶液中的掺杂摩尔比例分别为 0.5 ~ 2.5% 和 4 ~ 20%。

[0007] 上述 Er^{3+} 是将 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (五水硝酸铒) 溶于纯度在 99.5% 以上的 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 中获得, Yb^{3+} 是通过将 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ (五水硝酸镱) 溶于纯度在 99.5% 以上的 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 中获

得。

[0008] 本发明具有核壳结构 TiO_2 基纳米晶上转换发光材料的制备方法,具体包括:

[0009] a、采用简单的溶胶-凝胶方法,以钛酸四丁酯作为反应前驱物,以毒性小的纯度在 99.5% 以上的 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 做溶剂,加入乙酸调节 PH 值,在搅拌下将前驱物与溶剂充分混合;

[0010] b、将 Er^{3+} 、 Yb^{3+} 等稀土离子掺杂剂溶于纯度在 99.5% 以上的 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 中,溶解后加入步骤 1 中的钛酸四丁酯溶液中;

[0011] c、将整个反应作为一个系统在室温下搅拌,使其充分反应 1-6h;

[0012] d、然后将系统静止 2-5h;

[0013] e、然后将反应系统移到烘箱中,在 200-250℃ 将溶液蒸发掉。

[0014] f、将反应得到的样品在 500-1000℃ 退火。

[0015] g、将退火后的样品在 $\text{Mo}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中进行化学修饰 10-50h。其中 $\text{Mo}(\text{NO}_3)_3$ 的浓度为 0.1M,是通过将 MoCl_3 、浓硝酸与去离子水按 1 : 3 : 533 的摩尔比混合得到的。

[0016] 本发明的目的是通过共掺杂 Er^{3+} - Yb^{3+} 与进一步的壳层修饰实现的。因 Er^{3+} 在 980nm 激发下能有效激发但吸收效率比较低, Yb^{3+} 不但在 980nm 具有大的吸收截面,其吸收范围也从 850nm 覆盖到 1000nm,是一种好的敏化剂,而且 Yb^{3+} 的能级很容易与 Er^{3+} 的 $^4\text{I}_{11/2}$ 能态共振;经过 Yb^{3+} 离子敏化, Er^{3+} 的 $^4\text{I}_{15/2}$ - $^4\text{I}_{11/2}$ 与 $^4\text{I}_{11/2}$ - $^4\text{F}_{7/2}$ 跃迁就很容易进行,上转换发光效率就会得到很大的提高。特别是采用壳层修饰后,能有效抑制表面淬灭,使发光效率进一步提高。而且反应装置简单易得、整个反应不需要特殊的操作环境。所以,不仅能大大提高上转换发光效率、便于工业化生产,而且具有发光强度和亮度高、简单易行、环保且生产成本低等优点。

具体实施方式

[0017] 以下结合实施例对本发明的技术方案进行详细描述:

[0018] 实施例 1

[0019] 以纯度在 99.5% 以上的 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 做溶剂,并以含有 Er^{3+} 的 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液和含有 Yb^{3+} 的 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液制备包埋在非晶基体中的 $\text{TiO}_2:\text{Er}(1\%)-\text{Yb}(5\%)/\text{MoO}_3$ 核壳结构纳米晶体,其中 $\text{TiO}_2:\text{Er}(1\%)-\text{Yb}(5\%)$ 是指反应溶液中 Er^{3+} 与 Yb^{3+} 的掺杂摩尔比例分别为 1% 和 5%。

[0020] 首先向 44.5ml 纯度在 99.5% 以上的 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 中加入 0.5ml 乙酸,混合搅拌 5 分钟,然后向其中加入 5ml 钛酸四丁酯,搅拌 10 分钟后,将溶有 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的溶液加入,使 Er^{3+} 与 Yb^{3+} 在反应溶液中的摩尔比例分别为 1% 和 5%,搅拌使其充分混合,以在很短的时间内获得分子水平的均匀性。并以此整个系统作为反应系统,整个过程中反应处于密闭系统中。反应完毕后停止搅拌,让其在室温下静止 1 小时。然后将反应系统移到烘箱中,在 200℃ 将溶液蒸发掉,并在 500℃ 退火 1 小时。将退火后的样品分成两部分,其中一部分在 0.1M 的 $\text{Mo}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中进行化学修饰。然后再将二部分样品分开一起置于 800℃ 退火,最后得到二部分白色粉末晶体。我们对该实例中的二部分样品进行结构及性能对比分析,包括 X 射线衍射 (XRD) $\theta-2\theta$ 扫描、高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 观察、980nm 激发下室温上转换光致发光 (PL) 测试。其中 XRD 结构分析表明样品的所有衍射峰均对应于锐

钛矿结构 TiO_2 的衍射峰,且所有衍射峰均向小角度偏移,说明 Er^{3+} 、 Yb^{3+} 进入了 TiO_2 晶格,没有出现与 Er、Yb 相关的二次相。经过 $\text{Mo}(\text{NO}_3)_3$ 表面修饰后的那部分样品,出现了与 MoO_3 相关的新衍射峰。结合 HRTEM 分析发现,未经 $\text{Mo}(\text{NO}_3)_3$ 表面修饰的那部分样品是包埋的非晶基体中的粒径为 8nm 左右的纳米晶,室温上转换 PL 测试表明, $\text{TiO}_2:\text{Er}(1\%)-\text{Yb}(5\%)$ 发出位于 650–683nm 的红光, $\text{Mo}(\text{NO}_3)_3$ 修饰后得到的样品发光得到了很大程度的改善,原来的红光发射明显增强。说明表面修饰能大大提高 $\text{TiO}_2:\text{Er}(1\%)-\text{Yb}(5\%)$ 纳米晶体的发光。

[0021] 实施例 2

[0022] 以纯度在 99.5% 以上的 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 做溶剂,并以含有 Er^{3+} 的 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液和含有 Yb^{3+} 的 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液制备包埋的非晶基体中的 $\text{TiO}_2:\text{Er}(1\%)-\text{Yb}(8\%)/\text{MoO}_3$ 核壳结构纳米晶体,其中 $\text{TiO}_2:\text{Er}(1\%)-\text{Yb}(8\%)$ 是指反应溶液中 Er^{3+} 与 Yb^{3+} 的掺杂摩尔比例分别为 1% 和 8%。

[0023] 首先向 44.5ml 纯度在 99.5% 以上的 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 中加入 0.5ml 乙酸调节 PH 值,混合搅拌 5 分钟,然后向其中加入 7ml 钛酸四丁酯,搅拌 10 分钟后,将溶有 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的溶液加入,使 Er^{3+} 与 Yb^{3+} 在反应溶液中的摩尔比例分别为 1% 和 8%,搅拌使其充分混合,以在很短的时间内获得分子水平的均匀性。并以此整个系统作为反应系统,整个过程中反应处于密闭系统中。反应完毕后停止搅拌,让其在室温下静置 1 小时。然后将反应系统移到烘箱中,在 230℃ 将溶液蒸发掉,并在 500℃ 退火 1 小时。将退火后的样品分成两部分,其中一部分在 0.1M 的 $\text{Mo}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中进行化学修饰。然后再将二部分样品分开一起置于 800℃ 退火,最后得到二部分白色粉末晶体。我们对该实例中的二部分样品进行结构及性能对比分析,包括 X 射线衍射 (XRD) $\theta-2\theta$ 扫描、高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 观察、980nm 激发下室温上转换光致发光 (PL) 测试。其中 XRD 结构分析表明样品的所有衍射峰均对应于锐钛矿结构 TiO_2 的衍射峰,且所有衍射峰均向小角度偏移,说明 Er^{3+} 、 Yb^{3+} 进入了 TiO_2 晶格,没有出现与 Er、Yb 相关的二次相。经过 $\text{Mo}(\text{NO}_3)_3$ 表面修饰后的那部分样品,出现了与 MoO_3 相关的新衍射峰。结合 HRTEM 分析发现,未经 $\text{Mo}(\text{NO}_3)_3$ 表面修饰的那部分样品是包埋的非晶基体中的粒径为 10nm 左右的纳米晶,室温上转换 PL 测试表明, $\text{TiO}_2:\text{Er}(1\%)-\text{Yb}(8\%)$ 发出位于 650–683nm 的红光,与 $\text{TiO}_2:\text{Er}(1\%)-\text{Yb}(5\%)$ 样品比发光强度稍微降低,但 $\text{Mo}(\text{NO}_3)_3$ 修饰后得到的样品发光得到了很大程度的改善,且比经过 $\text{Mo}(\text{NO}_3)_3$ 修饰后 $\text{TiO}_2:\text{Er}(1\%)-\text{Yb}(5\%)$ 的样品发光强度高,原来的红光发射明显增强。说明表面修饰对改善 $\text{TiO}_2:\text{Er}(1\%)-\text{Yb}(8\%)$ 纳米晶体的发光效果较佳。。

[0024] 实施例 3

[0025] 以纯度在 99.5% 以上的 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 做溶剂,并以含有 Er^{3+} 的 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液和含有 Yb^{3+} 的 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液制备包埋的非晶基体中的 $\text{TiO}_2:\text{Er}(1\%)-\text{Yb}(10\%)/\text{MoO}_3$ 核壳结构的纳米晶体,其中 $\text{TiO}_2:\text{Er}(1\%)-\text{Yb}(10\%)$ 是指反应溶液中 Er^{3+} 与 Yb^{3+} 的掺杂摩尔比例分别为 1% 和 10%。

[0026] 首先向 44.5ml 纯度在 99.5% 以上的 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 中加入 0.5ml 乙酸调节 PH 值,混合搅拌 5 分钟,然后向其中加入 10ml 钛酸四丁酯,搅拌 10 分钟后,将溶有 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的溶液加入,使 Er^{3+} 与 Yb^{3+} 在反应溶液中的摩尔比例分别为 1% 和 10%,搅拌使其充分混合,以在很短的时间内获得分子水平的均匀性。并以此整个系统作为反应系统,整个过程中反应处于密闭系统中。反应完毕后停止搅拌,让其在室温下静置 2 小时。然

后将反应系统移到烘箱中,在 250℃将溶液蒸发掉,并在 500℃退火 1 小时。将退火后的样品分成两部分,其中一部分在 0.1M 的 $\text{Mo}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中进行化学修饰。然后再将二部分样品分开一起置于 800℃退火,最后得到二部分白色粉末晶体。我们对该实例中的二部分样品进行结构及性能对比分析,包括 X 射线衍射 (XRD) $\theta-2\theta$ 扫描、高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 观察、980nm 激发下室温上转换光致发光 (PL) 测试。其中 XRD 结构分析表明样品的所有衍射峰均对应于锐钛矿结构 TiO_2 的衍射峰,且所有衍射峰均向小角度偏移,说明 Er^{3+} 、 Yb^{3+} 进入了 TiO_2 晶格,没有出现与 Er、Yb 相关的二次相。经过 $\text{Mo}(\text{NO}_3)_3$ 表面修饰后的那部分样品,出现了与 MoO_3 相关的新衍射峰。结合 HRTEM 分析发现,未经 $\text{Mo}(\text{NO}_3)_3$ 表面修饰的那部分样品是包埋的非晶基体中的粒径为 13nm 左右的纳米晶,室温上转换 PL 测试表明, $\text{TiO}_2:\text{Er}(1\%)-\text{Yb}(10\%)$ 发出位于 650-683nm 的红光,与 $\text{TiO}_2:\text{Er}(1\%)-\text{Yb}(8\%)$ 样品比发光强度又有所降低,但 $\text{Mo}(\text{NO}_3)_3$ 修饰后得到的样品发光得到了很大程度的改善,且比经过 $\text{Mo}(\text{NO}_3)_3$ 修饰后 $\text{TiO}_2:\text{Er}(1\%)-\text{Yb}(8\%)$ 的样品发光强度高,原来的红光发射增强更加明显。说明表面修饰对改善 $\text{TiO}_2:\text{Er}(1\%)-\text{Yb}(10\%)$ 纳米晶体的发光效果更佳。

[0027] 实施例 4

[0028] 以纯度在 99.5% 以上的 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 做溶剂,并以含有 Er^{3+} 的 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液和含有 Yb^{3+} 的 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 溶液制备包埋的非晶基体中的 $\text{TiO}_2:\text{Er}(1\%)-\text{Yb}(15\%)/\text{MoO}_3$ 核壳结构的纳米晶体,其中 $\text{TiO}_2:\text{Er}(1\%)-\text{Yb}(15\%)$ 是指反应溶液中 Er^{3+} 与 Yb^{3+} 的掺杂摩尔比例分别为 1% 和 15%。

[0029] 首先向 44.5ml 纯度在 99.5% 以上的 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ 中加入 0.5ml 乙酸调节 PH 值,混合搅拌 5 分钟,然后向其中加入 5ml 钛酸四丁酯,搅拌 10 分钟后,将溶有 $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的溶液加入,使 Er^{3+} 与 Yb^{3+} 在反应溶液中的摩尔比例分别为 1% 和 15%,搅拌使其充分混合,以在很短的时间内获得分子水平的均匀性。并以此整个系统作为反应系统,整个过程中反应处于密闭系统中。反应完毕后停止搅拌,让其在室温下静止 2 小时。然后将反应系统移到烘箱中,在 220℃将溶液蒸发掉,并在 500℃退火 1 小时。将退火后的样品分成两部分,其中一部分在 0.1M 的 $\text{Mo}(\text{NO}_3)_3$ 溶液中进行化学修饰。然后再将二部分样品分开一起置于 800℃退火,最后得到二部分白色粉末晶体。我们对该实例中的二部分样品进行结构及性能对比分析,包括 X 射线衍射 (XRD) $\theta-2\theta$ 扫描、高分辨透射电子显微镜 (HRTEM) 观察、980nm 激发下室温上转换光致发光 (PL) 测试。其中 XRD 结构分析表明样品的衍射峰除了出现对应于锐钛矿结构 TiO_2 的衍射峰外,还出现了比较弱的与 Yb_2O_3 相关的衍射峰,说明当 Yb^{3+} 掺杂浓度比较大时样品出现了分相。经过 $\text{Mo}(\text{NO}_3)_3$ 表面修饰后的那部分样品,出现了与 MoO_3 相关的新衍射峰。结合 HRTEM 分析发现,未经 $\text{Mo}(\text{NO}_3)_3$ 表面修饰的那部分样品是包埋的非晶基体中的粒径为 15nm 左右的纳米晶,室温上转换 PL 测试表明, $\text{TiO}_2:\text{Er}(1\%)-\text{Yb}(15\%)$ 发出位于 650-683nm 的红光,与 $\text{TiO}_2:\text{Er}(1\%)-\text{Yb}(10\%)$ 样品比发光强度有明显降低,且 $\text{Mo}(\text{NO}_3)_3$ 修饰后得到的样品发光与 $\text{Mo}(\text{NO}_3)_3$ 修饰后的 $\text{TiO}_2:\text{Er}(1\%)-\text{Yb}(10\%)$ 样品比发光强度有明显降低。说明 Yb^{3+} 在 TiO_2 中存在最佳掺杂浓度,且表面修饰对改善 $\text{TiO}_2:\text{Er}(1\%)-\text{Yb}(10\%)$ 纳米晶体的发光效果也存在最佳值。

专利名称(译)	具有核壳结构TiO ₂ 基纳米晶上转换发光材料的制备方法		
公开(公告)号	CN102295929A	公开(公告)日	2011-12-28
申请号	CN201110157305.X	申请日	2011-06-13
[标]申请(专利权)人(译)	浙江东晶光电科技有限公司		
申请(专利权)人(译)	浙江东晶光电科技有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	浙江东晶光电科技有限公司		
[标]发明人	李京波 李庆跃 李凯 孟秀清 韩聪 池旭明 李树深 夏建白		
发明人	李京波 李庆跃 李凯 孟秀清 韩聪 池旭明 李树深 夏建白		
IPC分类号	C09K11/68		
代理人(译)	黄飞		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明涉及上转换发光材料技术领域，具体是一种制备上转换发光材料的方法，首先通过溶胶-凝胶方法制备出包埋在非晶基体中的TiO₂:Er-Yb纳米晶上转换发光材料，然后将该上转换发光材料浸在Mo(NO₃)₃溶液中进行化学修饰，在500-1000℃温度下退火，制得具有核壳结构TiO₂基纳米晶上转换发光材料。本发明一方面利用包埋在TiO₂:Er-Yb纳米晶外的非晶来降低TiO₂:Er-Yb纳米晶的光散射，一方面利用表面修饰所形成的壳体减少表面态来提高上转换发光的效率，不仅具有简单易行、能大大提高发光性能、获得高发光强度和高亮度的优点，还具有发光效率高等优点，尤其降低了生产成本、减少了有机溶剂的毒性。