



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 102807867 A

(43) 申请公布日 2012. 12. 05

(21) 申请号 201110144625. 1

(22) 申请日 2011. 05. 31

(71) 申请人 北京化工大学

地址 100029 北京市朝阳区北三环东路 15
号

(72) 发明人 杨儒 秦杰 李敏

(51) Int. Cl.

C09K 11/81 (2006. 01)

B82Y 30/00 (2011. 01)

B82Y 40/00 (2011. 01)

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

(54) 发明名称

一种稀土掺杂纳米球形 CePO_4 材料的制备方法

(57) 摘要

本发明的目的是提供一种形貌规则、晶相纯度高、发光性能显著的六方晶相纳米球形 CePO_4 颗粒材料和激活剂稀土掺杂的六方晶相纳米球形 CePO_4 颗粒材料的制备方法。特点是以四价铈盐为铈源,采用溶剂热晶化法进行产物合成。本方法包括沉淀、晶化、洗涤和干燥过程,将四价铈盐和激活剂稀土离子溶液混合,加入水溶性有机醇和/或水溶性聚合物并混合均匀,滴加磷酸或磷酸盐沉淀剂溶液生成磷酸铈和激活剂稀土掺杂磷酸铈中间相前驱体,随后密封于釜内进行溶剂热晶化反应制备六方晶相纳米球形 CePO_4 和稀土掺杂 CePO_4 颗粒。改变溶剂热体系中水溶性有机醇和水溶性聚合物的添加量,可以控制产物颗粒的大小。

1. 一种六方晶型结构纳米球形 CePO_4 颗粒材料和激活剂稀土掺杂的六方晶型纳米球形 CePO_4 颗粒材料的制备方法,特点是以四价铈盐为铈源,采用溶剂热晶化法制备六方晶相纳米球形 CePO_4 及稀土掺杂 CePO_4 颗粒,平均直径为 5—1000nm,发光性能良好。

2. 权力要求 1 的制备方法包括沉淀、晶化、洗涤和干燥过程,将四价铈盐和激活剂稀土离子溶液混合,加入水溶性有机醇和 / 或水溶性聚合物并混合均匀,滴加磷酸或磷酸盐沉淀剂溶液生成磷酸铈和激活剂稀土沉淀中间相前驱体,晶化后得到六方晶相纳米球形 CePO_4 颗粒或激活剂稀土掺杂的六方晶相纳米球形 CePO_4 颗粒。

3. 权力要求 1 和 2 的 Ce^{4+} 浓度为 0.01—10mol/L,稀土离子浓度为 1×10^{-3} —2.0mol/L,稀土离子/ Ce^{4+} 摩尔比为 1:5—1:100,优选 1:10—1:50,特别优选 1:12—1:20,水溶性有机醇的添加量为 300—7000g/L (按反应溶液总体积数计),优选 400—2000g/L,特别优选 600—1500g/L,水溶性聚合物的添加量为 1—1000g/L (按反应溶液总体积数计),优选 10—500g/L,特别优选 15—125g/L,磷酸或磷酸盐沉淀剂和铈及掺杂稀土离子的配比按磷酸根离子/(Ce^{4+} +掺杂稀土离子)的摩尔比为 1:1—10:1,优选 1:1—5:1,磷酸根离子浓度为 1×10^{-3} —20.0mol/L。

4. 权力要求 1 和 2 的晶化反应温度为 100—300℃,优选 120—160℃,反应时间为 0.5—150h,优选 1—100h,特别优选 1—48h。

5. 权力要求 1 和 2 的四价铈盐系指水溶性四价铈盐,包括硫酸铈 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 、硫酸铈铵 $(\text{NH}_4)_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4$ 、硝酸铈铵 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 、四氯化铈 CeCl_4 、硝酸高铈 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ 、醋酸铈 $\text{Ce}(\text{OOCCH}_3)_4$ 及上述铈盐的水合物。

6. 权利要求 1 和 2 的激活剂稀土包括镧 La、铈 Ce、镨 Pr、钕 Nd、钷 Pm、钐 Sm、铕 Eu、钆 Gd、铽 Tb、镝 Dy、钬 Ho、铒 Er、铥 Tm、镱 Yb 和镱 Lu 元素的氧化物、硝酸盐、氯化物、硫酸盐、硫酸铵盐、硝酸铵盐及醋酸盐中的一种或多种。

7. 权力要求 1 和 2 的磷酸或磷酸盐沉淀剂系指可溶性的磷酸、磷酸钠、磷酸钾及上述磷酸盐的混合物。

8. 权力要求 1 和 2 的水溶性有机醇是选自 C_1 — C_8 脂肪族一元醇、 C_1 — C_8 脂肪族二元醇、 C_1 — C_8 脂肪族三元醇、 C_2 — C_8 脂肪族四元醇、 C_3 — C_8 脂肪族五元醇中的脂肪族醇或它们的混合物。

9. 权力要求 1 和 2 的水溶性聚合物包括分子量在 200—1000000 之间的聚乙二醇 (PEG)、聚丙二醇 (PPG)、羧甲基纤维素、羧乙基纤维素 (HEC)、羧丙基纤维素 (HPC)、聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)、脂肪醇聚氧乙烯醚 (AEO)、以及聚氧乙烯—聚氧丙烯—聚氧乙烯嵌段共聚物 (包括 $\text{EO}_{13}\text{PO}_{30}\text{EO}_{13}$ 、 $\text{EO}_{18}\text{PO}_{29}\text{EO}_{18}$ 、 $\text{EO}_{76}\text{PO}_{29}\text{EO}_{76}$ 、 $\text{EO}_{19}\text{PO}_{43}\text{EO}_{19}$ 、 $\text{EO}_{26}\text{PO}_{40}\text{EO}_{26}$ 、 $\text{EO}_{103}\text{PO}_{39}\text{EO}_{103}$ 、 $\text{EO}_{17}\text{PO}_{60}\text{EO}_{17}$ 、 $\text{EO}_{27}\text{PO}_{61}\text{EO}_{27}$ 、 $\text{EO}_{37}\text{PO}_{56}\text{EO}_{37}$ 、 $\text{EO}_{132}\text{PO}_{50}\text{EO}_{132}$ 、 $\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$ 、 $\text{EO}_{100}\text{PO}_{65}\text{EO}_{100}$ 、 $\text{EO}_{25}\text{PO}_{21}\text{EO}_{25}$)。

10. 权力要求 1 和 2 的干燥过程可采用自然干燥、高速离心喷雾干燥、真空干燥、闪蒸干燥、超临界干燥等干燥方法。

一种稀土掺杂纳米球形 CePO_4 材料的制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于纳米稀土磷酸盐材料领域,提供了一种六方晶型结构纳米球形 CePO_4 颗粒材料和激活剂稀土掺杂的六方晶型纳米球形 CePO_4 颗粒材料的制备方法。特点是以四价铈盐为铈源,磷酸或磷酸盐为沉淀剂,采用水—水溶性有机醇和 / 或水—水溶性聚合物体系进行溶剂热晶化反应制备六方晶相纳米球形 CePO_4 颗粒。通过改变溶剂热体系中水溶性有机醇和水溶性聚合物的添加量,可以控制产物颗粒的大小。

背景技术

[0002] 随人类科学沿宏观世界和微观世界的两个方向不断探索,界于微观世界与宏观世界之间的纳米世界逐渐成为科学研究的焦点。当物质处于纳米尺度时,其光学、热学、电学、力学以及磁学等性能表现出与大块材料迥然不同的奇特性质。纳米稀土磷酸铈材料是纳米无机材料研究的热点领域。稀土磷酸铈具有微波介电性、可加工性、介孔性、润滑性以及荧光发射性,广泛地应用于电容器、绝缘器、塑性陶瓷、吸附与催化、减压与抗磨、以及荧光发射等领域,应用前景十分广阔。纳米 CePO_4 的荧光发射具有转换效率高和吸收能力强的优点,在紫外—可见—红外区域范围内均具有很强的发射能力,在阴极射线发光材料、闪烁体材料以及灯用发光材料等方面应用广泛,具有非常广阔的开发前景。不同稀土元素掺杂纳米 CePO_4 可应用于彩色显示器、场效应传感器、光电、医药、生物标签以及太阳能电池等领域,是最具市场发展潜力的新一代光学材料之一。磷酸铈晶体由 $[\text{CeO}_8]$ 多面体和 $[\text{PO}_4]$ 四面体组成,根据 $[\text{CeO}_8]$ 多面体和 $[\text{PO}_4]$ 四面体的排列方式,磷酸铈可以形成六方晶相和单斜晶相(独居石型结构)。一般六方晶相是低温稳定相态,高温煅烧后可转变为单斜晶相。 Ce^{3+} 的荧光发射源自 $4f-5d$ 能级的电子跃迁,随外场及掺杂离子等因素的变化, Ce^{3+} 离子的发射带可以从紫外区域一直延伸到可见光区,发射光谱强度高,覆盖范围大。

[0003] 纳米稀土磷酸铈材料的制备方法主要包括水热法、微乳液法、沉淀法以及溶胶—凝胶法等。其中水热法具有反应速度快、产物粒度可控、纯度高、结晶度好且团聚少等优点。但水热合成制备纳米材料也受到一定的限制,如水的表面张力较大,且具有大量羟基,导致纳米材料容易发生团聚。采用有机溶剂部分或完全取代水热法中的溶剂水,可有效降低甚至避免固体表面羟基的存在,提高纳米材料的分散性。由于有机溶剂具有沸点低、介电常数小和粘度较大等特点,在同样温度下,含有有机溶剂的体系可达到比水热合成更高的气压,从而有利于产物的结晶和小尺寸纳米材料的形成。有机溶剂除作为压力的传递媒介外,还可作为还原剂,参与溶液中的化学反应,从而合成出一些新型的纳米材料。如文献“Yang M, You H P, Zheng Y H, Liu K, Jia G, Song Y H, Huang Y J, Zhang L H, and Zhang H J. Inorg. Chem., 2009, 48, 11559 - 11565”以三价铈为铈源,采用水—乙醇体系的溶剂热法制备出由纳米棱柱形基本单元组装成的扇形结构 CePO_4 材料,且产物 CePO_4 的形貌随醇—水配比的不同而变化。目前文献报道了磷酸铈的制备多以三价铈为原料,制备出的形貌主要有常规块状、纳米颗粒状、纳米管状、纳米棒状以及纳米线状,其中以一维纳米结构居多,纳米颗粒的研究则相对较少。文献“Hickmann K, Kömpe K, Hepp A, and

Haase M. Small, 2008, 4, 2136 - 2139”以三价铈为铈源,采用水热法通过添加胺类物质制备了尺寸在 4—24nm 之间连续分布的 CePO_4 颗粒。研究发现, CePO_4 样品的形貌、晶体结构以及产物尺寸不同,其光学性能也不同。在不同形貌的材料中,球形颗粒材料因具有较低的摩擦系数、良好的流动性、密堆性和分散性等优点在各种领域中具有重要应用价值,而目前纳米球形 CePO_4 材料的制备鲜见报道。掺杂稀土离子发光材料的能级结构及荧光特性是一个全新的领域,向磷酸铈材料中掺杂稀土离子,利用磷酸铈中 Ce^{3+} 的宽带吸收做敏化剂,可以将能量转移至掺杂稀土离子,从而实现掺杂离子的荧光发射。因此,稀土掺杂纳米球形 CePO_4 材料的制备对于开发新型发光材料具有十分重要的科学意义和巨大的实用价值。

发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种形貌规则、晶相纯度高、发光性能显著的六方晶相纳米球形 CePO_4 颗粒材料和激活剂稀土掺杂的六方晶相纳米球形 CePO_4 颗粒材料的制备方法。

[0005] 本发明的技术方案:

这里公开了一种以四价铈盐为铈源,磷酸或磷酸盐为沉淀剂,采用水—水溶性有机醇和 / 或水—水溶性聚合物体系进行溶剂热晶化反应制备六方晶相纳米球形 CePO_4 颗粒的方法。本方法包括共沉淀、溶剂热晶化和洗涤干燥过程,通过改变溶剂热体系中水溶性有机醇和水溶性聚合物的添加量,可以控制产物颗粒的大小。

[0006] 本发明的实施方案如下:

1、原料液(水溶液)的配制

将四价铈盐配成水溶液,调节四价铈离子浓度在 $0.01\text{—}10\text{mol/L}$ 范围。激活剂稀土采用稀土氧化物为原料,按化学计量配比量取定量的浓度为 68% 的硝酸,将稀土氧化物原料放入反应容器中,将量取的硝酸加入反应容器,氧化物与加入的硝酸发生溶解反应生成相应的稀土硝酸盐溶液,调节硝酸盐溶液的浓度在 $1\times 10^{-3}\text{—}2.0\text{mol/L}$ 范围。激活剂稀土采用稀土盐类为原料,直接溶解配制溶液,调节稀土离子浓度在 $1\times 10^{-3}\text{—}2.0\text{mol/L}$ 范围。将沉淀剂磷酸和磷酸盐配成水溶液,调节磷酸根离子浓度在 $1\times 10^{-3}\text{—}20.0\text{mol/L}$ 范围。

[0007] 上述的四价铈盐系指水溶性的四价铈盐,包括硫酸铈 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 、硫酸铈铵 $(\text{NH}_4)_4\text{Ce}(\text{SO}_4)_4$ 、硝酸铈铵 $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ 、四氯化铈 CeCl_4 、硝酸高铈 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_4$ 、醋酸铈 $\text{Ce}(\text{OOCCH}_3)_4$ 及上述铈盐的水合物。

[0008] 上述的激活剂稀土氧化物和稀土盐类系指镧 La、铈 Ce、镨 Pr、钕 Nd、钷 Pm、钐 Sm、铕 Eu、钆 Gd、铽 Tb、镝 Dy、钬 Ho、铒 Er、铥 Tm、镱 Yb 和镥 Lu 元素的氧化物、硝酸盐、氯化物、硫酸盐、硫酸铵盐、硝酸铵盐及醋酸盐中的一种或多种。

[0009] 上述的磷酸或磷酸盐沉淀剂系指可溶性的磷酸、磷酸钠、磷酸钾及上述磷酸盐的混合物。

[0010] 2、溶剂热晶化合成

在四价铈和激活剂稀土离子盐溶液中,加入水溶性有机醇和 / 或水溶性聚合物,混合均匀,搅拌条件下向混合溶液中按 $0.1\text{—}10\text{mL/min}$ 的速度滴加磷酸或磷酸盐沉淀剂溶液,生成磷酸铈和激活剂稀土沉淀中间相前驱体,滴加完毕,继续搅拌 $0.5\text{—}10\text{h}$,随后移入高压反应釜内密封,以 $2\text{—}5^\circ\text{C/min}$ 的升温速度加热,待温度恒定后,保持在该温度下进行晶化一定时间,使中间相前驱体在体系温度和压力的作用下发生晶化生成 CePO_4 沉淀,经去离子

水洗涤至中性 ($\text{pH}=7.0$), 检测无 Cl^{-1} 、 SO_4^{-2} 和 NO_3^{-1} 离子后过滤、干燥, 即得到六方晶相纳米球形 CePO_4 颗粒或激活剂稀土掺杂的六方晶相纳米球形 CePO_4 颗粒。

[0011] 该步骤的制备条件: 掺杂的稀土离子 / Ce^{4+} 离子摩尔比为 1:5—1:100, 相对优选用量比例为 1:10—1:50, 特别优选用量比例为 1:12—1:20。水溶性有机醇的添加量为 300—7000g/L (按反应溶液总体积数计), 相对优选添加量为 400—2000g/L, 特别优选添加量为 600—1500g/L。水溶性聚合物的添加量为 1—1000g/L (按反应溶液总体积数计), 相对优选添加量为 10—500g/L, 特别优选添加量为 15—125g/L。磷酸或磷酸盐沉淀剂与铈和掺杂稀土离子之和的配比按磷酸根离子 / (Ce^{4+} + 掺杂稀土离子) 的摩尔比为 1:1—10:1, 优选 1:1—5:1。反应温度为 100—300℃, 优选 120—160℃。反应时间为 0.5—150h, 优选 1—100h, 特别优选 1—48h。

[0012] 上述的水溶性有机醇是选自 C_1 — C_8 脂肪族一元醇、 C_1 — C_8 脂肪族二元醇、 C_1 — C_8 脂肪族三元醇、 C_2 — C_8 脂肪族四元醇、 C_3 — C_8 脂肪族五元醇中的脂肪族醇或它们的混合物。

[0013] 上述的水溶性聚合物包括分子量在 200—1000000 之间的聚乙二醇 (PEG)、聚丙二醇 (PPG)、羧甲基纤维素、羧乙基纤维素 (HEC)、羧丙基纤维素 (HPC)、聚乙烯吡咯烷酮 (PVP)、脂肪醇聚氧乙烯醚 (AEO)、以及聚氧乙烯—聚氧丙烯—聚氧乙烯嵌段共聚物, 包括 L64 ($\text{EO}_{13}\text{PO}_{30}\text{EO}_{13}$)、P65 ($\text{EO}_{18}\text{PO}_{29}\text{EO}_{18}$)、F68 ($\text{EO}_{76}\text{PO}_{29}\text{EO}_{76}$)、P84 ($\text{EO}_{19}\text{PO}_{43}\text{EO}_{19}$)、P85 ($\text{EO}_{26}\text{PO}_{40}\text{EO}_{26}$)、F88 ($\text{EO}_{103}\text{PO}_{39}\text{EO}_{103}$)、P103 ($\text{EO}_{17}\text{PO}_{60}\text{EO}_{17}$)、P104 ($\text{EO}_{27}\text{PO}_{61}\text{EO}_{27}$)、P105 ($\text{EO}_{37}\text{PO}_{56}\text{EO}_{37}$)、F108 ($\text{EO}_{132}\text{PO}_{50}\text{EO}_{132}$)、P123 ($\text{EO}_{20}\text{PO}_{70}\text{EO}_{20}$)、F127 ($\text{EO}_{100}\text{PO}_{65}\text{EO}_{100}$)、25R4 ($\text{EO}_{25}\text{PO}_{21}\text{EO}_{25}$)。

[0014] 在本实施方案中, 干燥过程可采用自然干燥、高速离心喷雾干燥、真空干燥、闪蒸干燥、超临界干燥等干燥方法。

[0015] 本发明的效果:

本发明得到的产品为纳米球形 CePO_4 及稀土掺杂 CePO_4 颗粒, 形貌规则, 平均直径为 5—1000nm, 发光性能良好。材料制备方法简易, 设备简单, 合成温度低, 重复性好, 且原料价格低廉, 具有不污染环境、节省能源、转化率高、易于工业化生产等特点, 是一种理想的绿色工艺。

[0016]

附图说明

[0017] 图 1 为反应时间为 2h 的条件下制备的六方晶相纳米球形 CePO_4 颗粒的高倍数透射电镜照片。

[0018] 图 2 为反应时间为 2h 的条件下制备的六方晶相纳米球形 $\text{CePO}_4:\text{Tb}$ 颗粒的荧光发射光谱, 插图为激发光谱。

[0019]

具体实施方式

[0020] 实施例 1

称取市售光谱纯的四水合硫酸铈 ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) 试剂 101.075g (0.25mol), 配制成 0.25 摩尔 / 升的 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液。称取质量分数为 85% 的浓磷酸 230.6g (含 2mol H_3PO_4), 配制成 2 摩尔 / 升的 H_3PO_4 溶液。量取 10mL 浓度为 0.25 摩尔 / 升的 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液, 按无水乙

醇/ $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液体积比为 7:1、 Ce^{4+} /聚氧乙烯醚-聚氧丙烯醚-聚氧乙烯醚三嵌段共聚物(P123,5800)配比为 0.0005mol:1g,分别称取 55g 无水乙醇和 5g P123,加入到 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液中并混合均匀。按 $\text{PO}_4^{3-}/\text{Ce}^{4+}=1:1$ (摩尔比),量取 1.25mL 浓度为 2 摩尔/升的 H_3PO_4 溶液,搅拌条件下以 0.1mL/min 的滴加速度加入到上述混合溶液中,生成磷酸铈中间相前驱体,滴加完毕后继续搅拌 2h,随后将搅拌均匀的中间相前驱体悬浊液置于高压反应釜内,密封、加热至 150℃,保持在该温度下晶化 2h,沉淀产物经去离子水洗涤至中性(pH=7.0),经检测无 SO_4^{2-} 离子后,用无水乙醇置换数次,过滤、干燥,即得到白色六方晶相纳米球形 CePO_4 颗粒。产物经 XRD 表征为六方晶型 CePO_4 纯相,TEM 表征制得产物为直径约 18—20nm 的均匀球形颗粒材料。并且具有良好的发光性能,激发光谱在 225—325nm 波段范围内出现宽带峰,以 306nm 为激发光源,发射光谱在 375—425nm 波段范围内具有较强发射带,其发射带归属于 Ce^{3+} 的 $5d \rightarrow 4f$ 特征跃迁发射。

[0021] 实施例 2

采用与实施例 1 相同的步骤,制得浓度为 0.25 摩尔/升的 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液和 2 摩尔/升的 H_3PO_4 溶液。量取 13mL 浓度为 0.25 摩尔/升的 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液,按无水乙醇/ $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液体积比为 5:1、 Ce^{4+} /聚氧乙烯醚-聚氧丙烯醚-聚氧乙烯醚三嵌段共聚物(P123,5800)配比为 0.0005mol:1g,分别称取 51g 无水乙醇和 6.5g P123,加入到 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液中并混合均匀。按 $\text{PO}_4^{3-}/\text{Ce}^{4+}=1:1$ (摩尔比),量取 1.625mL 浓度为 2 摩尔/升的 H_3PO_4 溶液,搅拌条件下以 0.1mL/min 的滴加速度加入到上述混合溶液中,生成磷酸铈中间相前驱体,其余步骤与实施例 1 相同,得到白色六方晶相纳米球形 CePO_4 颗粒。产物经 XRD 表征为六方晶型 CePO_4 纯相,TEM 表征制得产物为直径约 40—50nm 均匀球形颗粒材料,并且具有良好的发光性能,发射光谱在 375—425nm 波段范围内具有较强发射带,其发射带归属于 Ce^{3+} 的 $5d \rightarrow 4f$ 特征跃迁发射。

[0022] 实施例 3

采用与实施例 1 相同的步骤,制得浓度为 0.25 摩尔/升的 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液和 2 摩尔/升的 H_3PO_4 溶液。量取 16mL 浓度为 0.25 摩尔/升的 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液,按无水乙醇/ $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液体积比为 4:1、 Ce^{4+} /聚氧乙烯醚-聚氧丙烯醚-聚氧乙烯醚三嵌段共聚物(P123,5800)配比为 0.0005mol:1g,分别称取 50g 无水乙醇和 8g P123 加入到 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液中并混合均匀。按 $\text{PO}_4^{3-}/\text{Ce}^{4+}=1:1$ (摩尔比),量取 2.0mL 浓度为 2 摩尔/升的 H_3PO_4 溶液,搅拌条件下以 0.1mL/min 的滴加速度加入到上述混合溶液中,生成磷酸铈中间相前驱体,其余步骤与实施例 1 相同,得到白色六方晶相纳米球形 CePO_4 颗粒。产物经 XRD 表征为六方晶型 CePO_4 纯相,SEM 表征制得产物为直径约 200nm 的均匀球形颗粒材料,并且具有良好的发光性能,发射光谱在 375—425nm 波段范围内具有较强发射带,其发射带归属于 Ce^{3+} 的 $5d \rightarrow 4f$ 特征跃迁发射。

[0023] 实施例 4

采用与实施例 1 相同的步骤,得到磷酸铈中间相前驱体悬浊液,置于高压反应釜内,密封、加热至 100℃,保持在该温度下晶化 2h,其余步骤与实施例 1 相同,得到白色六方晶相纳米球形 CePO_4 颗粒。产物经 XRD 表征为六方晶型 CePO_4 纯相,TEM 表征制得产物为直径约 20nm 的均匀球形颗粒材料,并且具有良好的发光性能,发射光谱在 375—425nm 波段范围内具有较强发射带,其发射带归属于 Ce^{3+} 的 $5d \rightarrow 4f$ 特征跃迁发射。

[0024] 实施例 5

采用与实施例 1 相同的步骤,得到磷酸铈中间相前驱体悬浊液,置于高压反应釜内,密封、加热至 200℃,保持在该温度下晶化 2h,其余步骤与实施例 1 相同,得到白色六方晶相纳米球形 CePO_4 颗粒。产物经 XRD 表征为六方晶型 CePO_4 纯相,TEM 表征制得产物为直径约 50nm 的均匀球形颗粒材料(见附图 1),并且具有良好的发光性能,发射光谱在 375—425nm 波段范围内具有较强发射带,其发射带归属于 Ce^{3+} 的 $5d \rightarrow 4f$ 特征跃迁发射。

[0025] 实施例 6

采用与实施例 1 相同的步骤,得到磷酸铈中间相前驱体悬浊液,置于高压反应釜内,密封、加热至 150℃,保持在该温度下晶化 10h,其余步骤与实施例 1 相同,得到白色六方晶相纳米球形 CePO_4 颗粒。产物经 XRD 表征为六方晶型 CePO_4 纯相,TEM 表征制得产物为直径约 30nm 的均匀球形颗粒材料,并且具有良好的发光性能,发射光谱在 375—425nm 波段范围内具有较强发射带,其发射带归属于 Ce^{3+} 的 $5d \rightarrow 4f$ 特征跃迁发射。

[0026] 实施例 7

采用与实施例 1 相同的步骤,得到磷酸铈中间相前驱体悬浊液,置于高压反应釜内,密封、加热至 150℃,保持在该温度下晶化 24h,其余步骤与实施例 1 相同,得到白色六方晶相纳米球形 CePO_4 颗粒。产物经 XRD 表征为六方晶型 CePO_4 纯相,TEM 表征制得产物为直径约 20—30nm 的均匀球形颗粒材料,颗粒边缘出现毛刺状物,具有良好的发光性能,发射光谱在 375—425nm 波段范围内具有较强发射带,其发射带归属于 Ce^{3+} 的 $5d \rightarrow 4f$ 特征跃迁发射。

[0027] 实施例 8

采用与实施例 1 相同的步骤,得到 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 、无水乙醇和聚氧乙烯醚-聚氧丙烯醚-聚氧乙烯醚三嵌段共聚物的混合溶液。按 $\text{PO}_4^{3-}/\text{Ce}^{4+}=2:1$ (摩尔比),量取 2.5mL 浓度为 2 摩尔/升的 H_3PO_4 溶液,搅拌条件下以 0.1mL/min 的滴加速度加入到上述混合溶液中,生成磷酸铈中间相前驱体,其余步骤与实施例 1 相同,得到白色六方晶相纳米球形 CePO_4 颗粒。产物经 XRD 表征为六方晶型 CePO_4 纯相,TEM 表征制得产物为直径约 18—20nm 的均匀球形颗粒材料,具有良好的发光性能,发射光谱在 375—425nm 波段范围内具有较强发射带,其发射带归属于 Ce^{3+} 的 $5d \rightarrow 4f$ 特征跃迁发射。

[0028] 实施例 9

称取市售光谱纯的四水合硫酸铈($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)试剂 20.215g(0.05mol),配制成 0.05 摩尔/升的 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液。采用与实施例 1 相同的步骤,制得浓度为 2 摩尔/升的 H_3PO_4 溶液。量取 10mL 浓度为 0.05 摩尔/升的 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液,按无水乙醇/ $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液体积比为 7:1、 Ce^{4+} /聚氧乙烯醚-聚氧丙烯醚-聚氧乙烯醚三嵌段共聚物(P123,5800)配比为 0.0005mol:1g,分别称取 55g 无水乙醇和 1g P123,加入到 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液中并混合均匀。按 $\text{PO}_4^{3-}/\text{Ce}^{4+}=1:1$ (摩尔比),量取 0.25mL 浓度为 2 摩尔/升的 H_3PO_4 溶液,搅拌条件下以 0.1mL/min 的滴加速度加入到上述混合溶液中,生成磷酸铈中间相前驱体,其余步骤与实施例 1 相同,得到白色六方晶相纳米球形 CePO_4 颗粒。产物经 XRD 表征为六方晶型 CePO_4 纯相,TEM 表征制得产物为直径约 12—16nm 的均匀球形颗粒材料,具有良好的发光性能,发射光谱在 375—425nm 波段范围内具有较强发射带,其发射带归属于 Ce^{3+} 的 $5d \rightarrow 4f$ 特征跃迁发射。

[0029] 实施例 10

采用与实施例 1 相同的步骤,制得 0.25 摩尔 / 升的 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液。称取质量分数为 85% 的浓磷酸 1153.0g (含 10mol H_3PO_4),配制成 10 摩尔 / 升的 H_3PO_4 溶液。采用与实施例 1 相同的步骤,得到 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 、无水乙醇和聚氧乙烯醚-聚氧丙烯醚-聚氧乙烯醚三嵌段共聚物的混合溶液。按 $\text{PO}_4^{3-}/\text{Ce}^{4+}=1:1$ (摩尔比),量取 0.25mL 浓度为 10 摩尔 / 升的 H_3PO_4 溶液,搅拌条件下以 0.1mL/min 的滴加速度加入到上述混合溶液中,生成磷酸铈中间相前驱体,其余步骤与实施例 1 相同,得到白色六方晶相纳米球形 CePO_4 颗粒。产物经 XRD 表征为六方晶型 CePO_4 纯相,TEM 表征制得产物为直径约 18nm 的均匀球形颗粒材料,具有良好的发光性能,发射光谱在 375—425nm 波段范围内具有较强发射带,其发射带归属于 Ce^{3+} 的 $5d \rightarrow 4f$ 特征跃迁发射。

[0030] 实施例 11

采用与实施例 1 相同的步骤,制得 0.25 摩尔 / 升的 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液和 2 摩尔 / 升的 H_3PO_4 溶液。称取 0.748g 纯度为 99.99% 的 Tb_4O_7 ,加入到 1.0mL 浓度为 68% 的硝酸中,完全溶解后配制成 [Tb] 浓度为 0.04 摩尔 / 升的硝酸盐溶液。按 $\text{Tb}/(\text{Ce}+\text{Tb})=5\%$ (摩尔比),量取 10mL 浓度为 0.25 摩尔 / 升的 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ 溶液和 3.3mL 浓度为 0.04 摩尔 / 升的硝酸铽溶液,置于容器中,得到 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ /硝酸铽混合溶液。按无水乙醇 / ($\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ + 硝酸铽混合溶液) 体积比为 7:1、 $(\text{Ce}+\text{Tb})$ / 聚氧乙烯醚-聚氧丙烯醚-聚氧乙烯醚三嵌段共聚物 (P123, 5800) 配比为 0.0005mol:1g,称取 73g 无水乙醇和 5.3g P123,加入到 $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ /硝酸铽混合溶液中并混合均匀。按 $\text{PO}_4^{3-}/(\text{Ce}+\text{Tb})=1:1$ (摩尔比),量取 1.32mL 浓度为 2 摩尔 / 升的 H_3PO_4 溶液,搅拌条件下以 0.1mL/min 的滴加速度加入到上述混合溶液中,生成 Tb 掺杂磷酸铈中间相前驱体,其余步骤与实施例 1 相同,得到六方晶相纳米球形 $\text{CePO}_4:\text{Tb}$ 颗粒。产物经 XRD 表征为六方晶型 CePO_4 纯相,TEM 表征制得产物为直径约 18—20nm 的均匀球形颗粒材料。具有良好的发光性能,以 Tb^{3+} 的特征发射 542nm 为监测波长,激发光谱在 250—320nm 波段范围内出现宽带峰 (见附图 2 插图),对应 Ce^{3+} 的 $^2\text{F}_{5/2} \rightarrow 5d$ 能级跃迁,表明 Ce^{3+} 与 Tb^{3+} 之间发生能量传递。以 300nm 为激发光源,发射光谱呈现一个宽带峰和四个锐线峰 (见附图 2),350—420nm 波段范围内的宽带发射对应 Ce^{3+} 的 $5d \rightarrow 4f$ 电子跃迁,489nm、542nm、584nm 和 619nm 波段处的荧光发射分别对应 Tb^{3+} 的 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_6$ 、 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_5$ 、 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_4$ 、 $^5\text{D}_4 \rightarrow ^7\text{F}_3$ 的电子跃迁,表明成功实现了 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Tb}^{3+}$ 的能量传递。最强发射峰位于 542nm,表明样品的绿光发射较强,且色纯度高。

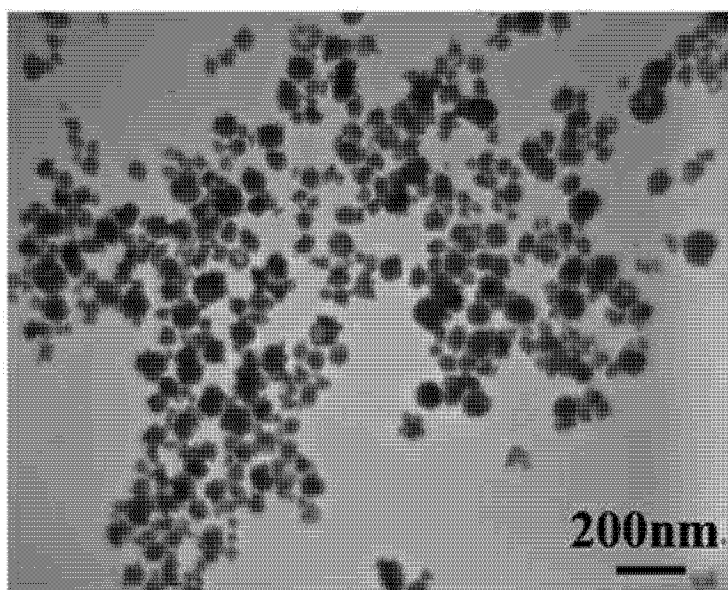


图 1

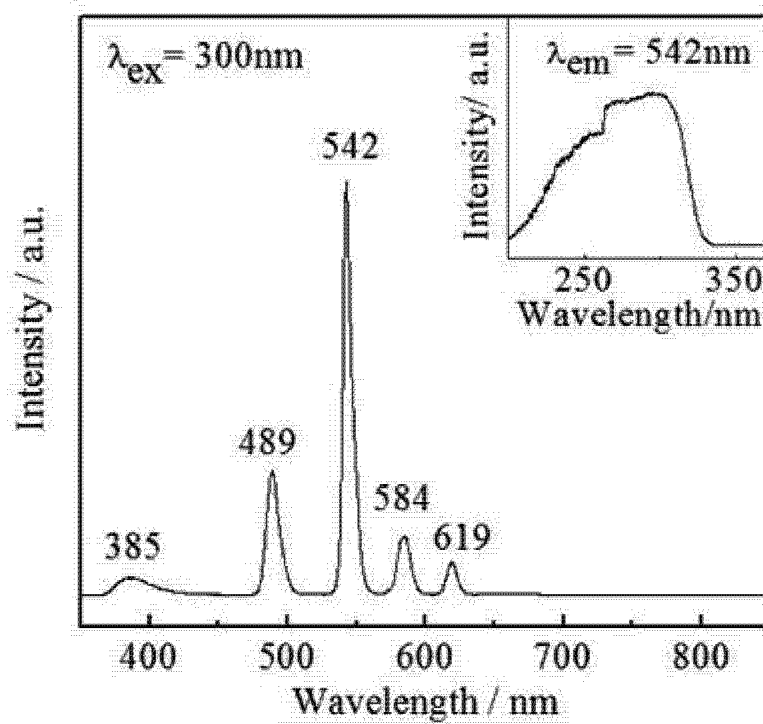


图 2

专利名称(译)	一种稀土掺杂纳米球形CePO ₄ 材料的制备方法		
公开(公告)号	CN102807867A	公开(公告)日	2012-12-05
申请号	CN201110144625.1	申请日	2011-05-31
[标]申请(专利权)人(译)	北京化工大学		
申请(专利权)人(译)	北京化工大学		
当前申请(专利权)人(译)	北京化工大学		
[标]发明人	杨儒 秦杰 李敏		
发明人	杨儒 秦杰 李敏		
IPC分类号	C09K11/81 B82Y30/00 B82Y40/00		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

本发明的目的是提供一种形貌规则、晶相纯度高、发光性能显著的六方晶相纳米球形CePO₄颗粒材料和激活剂稀土掺杂的六方晶相纳米球形CePO₄颗粒材料的制备方法。特点是以四价铈盐为铈源，采用溶剂热晶化法进行产物合成。本方法包括沉淀、晶化、洗涤和干燥过程，将四价铈盐和激活剂稀土离子溶液混合，加入水溶性有机醇和/或水溶性聚合物并混合均匀，滴加磷酸或磷酸盐沉淀剂溶液生成磷酸铈和激活剂稀土掺杂磷酸铈中间相前驱体，随后密封于釜内进行溶剂热晶化反应制备六方晶相纳米球形CePO₄和稀土掺杂CePO₄颗粒。改变溶剂热体系中水溶性有机醇和水溶性聚合物的添加量，可以控制产物颗粒的大小。

