



## (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101982522 A

(43) 申请公布日 2011.03.02

(21) 申请号 201010512056.7

(22) 申请日 2010.10.20

(71) 申请人 中国科学院长春应用化学研究所  
地址 130000 吉林省长春市人民大街 5625 号

(72) 发明人 尤洪鹏 黄叶菊 洪广言

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227

代理人 魏晓波 逯长明

(51) Int. Cl.

C09K 11/85(2006.01)

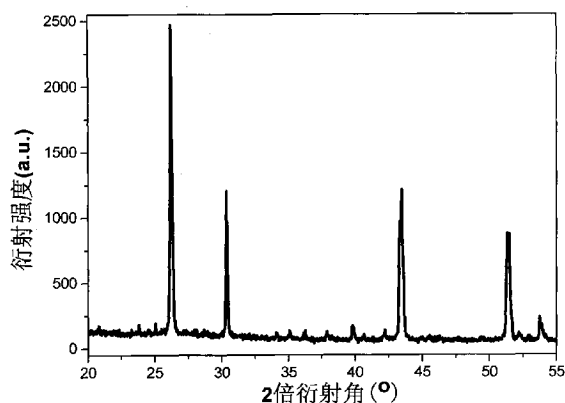
权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 1 页

### (54) 发明名称

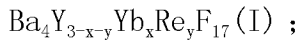
一种红外上转换发光材料及其制备方法

### (57) 摘要

本发明提供了一种红外上转换发光材料,具有式(I)表示的原子比组成: $Ba_4Y_{3-x-y}Yb_xRe_yF_{17}(I)$ ;其中, $0.04 \leq x \leq 0.3$ , $0.005 \leq y \leq 0.1$ ,Re为Er或Tm。本发明还提供了具有式(I)表示的原子比组成的红外上转换发光材料的制备方法。与现有技术相比,本发明以相应的稀土硝酸盐或稀土氯化物作为稀土源,以氯化钡或硝酸钡作为钡源,以氟化铵或氟化氢铵作为氟源,首先在水溶液中搅拌反应生成沉淀物,然后将所述沉淀物在保护气氛中灼烧后得到具有式(I)表示的原子比组成的红外上转换发光材料。本发明提供的制备方法反应条件温和,无需特制的反应设备,因此降低了合成难度和生产成本。



1. 一种红外上转换发光材料,具有式(I)表示的原子比组成:



其中, $0.04 \leq x \leq 0.3$ , $0.005 \leq y \leq 0.1$ ,Re 为 Er 或 Tm。

2. 根据权利要求 1 所述的红外上转换发光材料,其特征在于,所述 Re 为 Er。

3. 根据权利要求 1 所述的红外上转换发光材料,其特征在于, $0.04 \leq x \leq 0.2$ 。

4. 根据权利要求 1 所述的红外上转换发光材料,其特征在于, $0.01 \leq y \leq 0.05$ 。

5. 权利要求 1~4 任意一项所述的红外上转换发光材料的制备方法,包括:

将含 Y 化合物、含 Yb 化合物、稀土化合物和含 Ba 化合物溶解于水中,得到稀土离子溶液,所述含 Y 化合物为  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3$  或  $\text{YCl}_3$ ,所述含 Yb 化合物为  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3$  或  $\text{YbCl}_3$ ,所述稀土化合物为  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3$ 、 $\text{ErCl}_3$ 、 $\text{Tm}(\text{NO}_3)_3$  或  $\text{TmCl}_3$ ,所述含 Ba 化合物为  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  或  $\text{BaCl}_2$ ;

将氟化铵水溶液或氟化氢铵水溶液加入到所述稀土离子溶液中,搅拌反应后得到沉淀物;

在保护气氛下,将所述沉淀物灼烧,得到具有式(I)表示的原子比组成的红外上转换发光材料。

6. 根据权利要求 5 所述的制备方法,其特征在于,所述灼烧的温度为  $550^\circ\text{C} \sim 850^\circ\text{C}$ 。

7. 根据权利要求 5 所述的制备方法,其特征在于,所述灼烧的时间为 1h~10h。

8. 根据权利要求 5 所述的制备方法,其特征在于,所述保护气氛为氮气、氩气、氢气和四氟化硅气体中的一种或多种。

9. 权利要求 1~4 任意一项所述的红外上转换发光材料的制备方法,包括:

将含 Y 化合物、含 Yb 化合物和稀土化合物溶解于盐酸或硝酸中,得到稀土离子溶液,所述含 Y 化合物为  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}(\text{OH})_3$  或  $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3$ ,所述含 Yb 化合物为  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}(\text{OH})_3$  或  $\text{Yb}_2(\text{CO}_3)_3$ ,所述稀土化合物为  $\text{Er}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Er}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Er}_2(\text{CO}_3)_3$ 、 $\text{Tm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Tm}(\text{OH})_3$  或  $\text{Tm}_2(\text{CO}_3)_3$ ;

向所述稀土离子溶液中加入含 Ba 化合物,搅拌溶解后得到阳离子溶液,所述含 Ba 化合物为  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  或  $\text{BaCl}_2$ ;

将氟化铵水溶液或氟化氢铵水溶液加入到所述阳离子溶液中,搅拌反应后得到沉淀物;

在保护气氛下,将所述沉淀物灼烧,得到具有式(I)表示的原子比组成的红外上转换发光材料。

10. 根据权利要求 9 所述的制备方法,其特征在于,所述盐酸的质量浓度为 30%~40%,所述硝酸的质量浓度为 50%~60%。

## 一种红外上转换发光材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及发光材料技术领域,尤其涉及一种红外上转换发光材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 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,在三维立体显示、红外探测、生物荧光示踪、防伪等领域具有广泛的应用前景。该材料主要是掺杂稀土的固体化合物,利用稀土的亚稳态能及特性,吸收多个低能量的长波辐射,经多光子加和后发出高能短波辐射,从而使人眼不可见的红外光变为可见光,该过程称为上转换过程。

[0003] 现有技术公开了多种红外上转换材料,如  $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Br}_9:\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Cs}_3\text{Lu}_2\text{Br}_9:\text{Yb}^{3+}$  等掺杂稀土离子的重金属卤化物,其具有较低的振动能和较高的上转换效率; $\text{GeO}_2\text{-PbO-Nb}_2\text{O}_5:\text{Pr}^{3+}$ 、 $\text{YVO}_4:\text{Er}^{3+}$ 、 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Sm}^{3+}$  等掺杂稀土的氧化物材料制备工艺简单,对环境条件要求较低;掺杂稀土的含硫化合物,如  $\text{Pr}^{3+}/\text{Yb}^{3+}\text{-Ga}_2\text{O}_3:\text{La}_2\text{S}_3$  或者  $\text{CaS}:\text{Eu}$ ,  $\text{Sm}$  或者  $\text{CaS}:\text{Ce}$ ,  $\text{Sm}$  等,具有较低的声子能量和较高的上转换效率,但是需要在密封条件下制备; $\text{Cs}_2\text{GeF}_6:2\%\text{RE}^{4+}$ 、 $\text{Nd}^{3+}:\text{氟砷酸盐}$ 、 $\text{Er}^{3+}:\text{氟氧化物}$  等掺杂稀土的含氟化合物,具有容易掺杂、较低的声子能量等优点。在上述红外转换材料中,掺杂稀土的含氟化合物具有较低的声子能量,使得稀土离子发生无辐射跃迁的几率降低,稀土离子的能级在氟化物中具有较长的寿命,能够形成更多的亚稳能级,产生丰富的激光跃迁,因此掺杂稀土的含氟化合物发光效率较高,而获得了广泛的应用和研究。

[0004] 在掺杂稀土的含氟化合物中, $\text{BaF}_2\text{-LnF}_3$  固熔体具有较高的热稳定性、较低的熔点和较高的发光效率。目前,合成  $\text{BaF}_2\text{-LnF}_3$  固熔体的方法主要是在氟化氢气体保护下,以稀土氟化物和氟化钡为原料通过高温固相反应制备。该方法不仅需要较高的温度,而且由于氟化物具有腐蚀性,需要严格控制反应条件或者使用特制的反应设备,增加了合成的难度和成本。另外,该反应需要在氟化氢气体保护下进行,氟化氢为有毒有腐蚀性的气体,会对环境和人体健康造成危害。

### 发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明所要解决的技术问题在于提供一种红外上转换发光材料及其制备方法,本发明提供的方法反应条件温和,无需使用氢氟酸,得到的红外上转换发光材料发光亮度高,色纯度好。

[0006] 本发明提供了一种红外上转换发光材料,具有式 (I) 表示的原子比组成:

[0007]  $\text{Ba}_4\text{Y}_{3-x-y}\text{Yb}_x\text{Re}_y\text{F}_{17}$  (I);

[0008] 其中, $0.04 \leq x \leq 0.3$ ,  $0.005 \leq y \leq 0.1$ , Re 为 Er 或 Tm。

[0009] 优选的,所述 Re 为 Er。

[0010] 优选的, $0.04 \leq x \leq 0.2$ 。

[0011] 优选的, $0.01 \leq y \leq 0.05$ 。

[0012] 具有式 (I) 表示的原子比组成的红外上转换发光材料的制备方法, 包括:

[0013] 将含 Y 化合物、含 Yb 化合物、稀土化合物和含 Ba 化合物溶解于水中, 得到稀土离子溶液, 所述含 Y 化合物为  $Y(NO_3)_3$  或  $YCl_3$ , 所述含 Yb 化合物为  $Yb(NO_3)_3$  或  $YbCl_3$ , 所述稀土化合物为  $Er(NO_3)_3$ 、 $ErCl_3$ 、 $Tm(NO_3)_3$  或  $TmCl_3$ , 所述含 Ba 化合物为  $Ba(NO_3)_2$  或  $BaCl_2$ ;

[0014] 将氟化铵水溶液或氟化氢铵水溶液加入到所述稀土离子溶液中, 搅拌反应后得到沉淀物;

[0015] 在保护气氛下, 将所述沉淀物灼烧, 得到具有式 (I) 表示的原子比组成的红外上转换发光材料。

[0016] 优选的, 所述灼烧的温度为  $550^\circ\text{C} \sim 850^\circ\text{C}$ 。

[0017] 优选的, 所述灼烧的时间为  $1\text{h} \sim 10\text{h}$ 。

[0018] 优选的, 所述保护气氛为氮气、氩气、氢气和四氟化硅气体中的一种或多种。

[0019] 具有式 (I) 表示的原子比组成的红外上转换发光材料的制备方法, 包括:

[0020] 将含 Y 化合物、含 Yb 化合物和稀土化合物溶解于盐酸或硝酸中, 得到稀土离子溶液, 所述含 Y 化合物为  $Y_2O_3$ 、 $Y(OH)_3$  或  $Y_2(CO_3)_3$ , 所述含 Yb 化合物为  $Yb_2O_3$ 、 $Yb(OH)_3$  或  $Yb_2(CO_3)_3$ , 所述稀土化合物为  $Er_2O_3$ 、 $Er(OH)_3$ 、 $Er_2(CO_3)_3$ 、 $Tm_2O_3$ 、 $Tm(OH)_3$  或  $Tm_2(CO_3)_3$ ;

[0021] 向所述稀土离子溶液中加入含 Ba 化合物, 搅拌溶解后得到阳离子溶液, 所述含 Ba 化合物为  $Ba(NO_3)_2$  或  $BaCl_2$ ;

[0022] 将氟化铵水溶液或氟化氢铵水溶液加入到所述阳离子溶液中, 搅拌反应后得到沉淀物;

[0023] 在保护气氛下, 将所述沉淀物灼烧, 得到具有式 (I) 表示的原子比组成的红外上转换发光材料。

[0024] 优选的, 所述盐酸的质量浓度为  $30\% \sim 40\%$ , 所述硝酸的质量浓度为  $50\% \sim 60\%$ 。

[0025] 与现有技术相比, 本发明以相应的稀土硝酸盐或稀土氯化物作为稀土源, 以氯化钡或硝酸钡作为钡源, 以氟化铵或氟化氢铵作为氟源, 首先在水溶液中搅拌反应生成沉淀物, 然后将所述沉淀物在保护气氛中灼烧后得到具有式 (I) 表示的原子比组成的红外上转换发光材料。本发明提供的制备方法反应条件温和, 无需特制的反应设备, 因此降低了合成难度和生产成本; 本发明以氟化铵或氟化氢铵为原料, 无需使用氟化氢, 不会对环境和人体健康造成危害。通过本发明提供的方法制备得到的红外上转换发光材料为  $BaF_2-LnF_3$  固熔体, 具有较高的热稳定性和较低的熔点, 在波长为  $980\text{nm}$  的红外光激发下能够发射绿色光, 发光强度较高, 色纯度较好。实验表明, 通过本发明提供的方法制备的原子比组成为  $Ba_4Y_{2.90}Yb_{0.08}Er_{0.02}F_{17}$  的红外上转换发光材料在  $980\text{nm}$  的红外光激发时发射色纯度较高的绿光, 且其上转换发光强度能够达到 110。

#### 附图说明

[0026] 图 1 为本发明实施例提供的红外上转换发光材料的 X 射线衍射谱图;

[0027] 图 2 为本发明实施例提供的红外上转换发光材料在  $980\text{nm}$  红外光激发下的发射光谱图。

## 具体实施方式

[0028] 本发明提供了一种红外上转换发光材料,具有式 (I) 表示的原子比组成:

[0029]  $Ba_4Y_{3-x-y}Yb_xRe_yF_{17}$  (I);

[0030] 其中,  $0.04 \leq x \leq 0.3$ ,  $0.005 \leq y \leq 0.1$ , Re 为 Er 或 Tm, 优选为 Er。

[0031] 所述红外上转换发光材料为  $BaF_2$ - $LnF_3$  类固熔体材料,具有较高的热稳定性、较低的熔点和良好的发光效率。

[0032] 按照本发明,所述 x 优选满足以下条件: $0.04 \leq x \leq 0.2$ ,更优选满足: $0.06 \leq x \leq 0.2$ 。所述 y 优选满足以下条件: $0.01 \leq y \leq 0.05$ ,更优选满足: $0.02 \leq y \leq 0.04$ 。

[0033] 本发明提供的红外上转换发光材料在波长为 980nm 的红外光的激发下,能够发射强度较高、色纯度较好的可见光。

[0034] 本发明还提供了上述技术方案所述的红外上转换发光材料的制备方法,包括:

[0035] 将含 Y 化合物、含 Yb 化合物、稀土化合物和含 Ba 化合物溶解于水中,得到稀土离子溶液,所述含 Y 化合物为  $Y(NO_3)_3$  或  $YCl_3$ ,所述含 Yb 化合物为  $Yb(NO_3)_3$  或  $YbCl_3$ ,所述稀土化合物为  $Er(NO_3)_3$ 、 $ErCl_3$ 、 $Tm(NO_3)_3$  或  $TmCl_3$ ,所述含 Ba 化合物为  $Ba(NO_3)_2$  或  $BaCl_2$ ;

[0036] 将氟化铵水溶液或氟化氢铵水溶液加入到所述稀土离子溶液中,搅拌反应 0.5h ~ 3h,得到沉淀物;

[0037] 在保护气氛下,将所述沉淀物灼烧,得到具有式 (I) 表示的原子比组成的红外上转换发光材料。

[0038] 本发明以相应的稀土硝酸盐或稀土氯化物作为稀土源,以氯化钡或硝酸钡作为钡源,以氟化铵或氟化氢铵作为氟源,首先在水溶液中搅拌反应生成沉淀物,然后将所述沉淀物在保护气氛中灼烧后得到具有式 (I) 表示的原子比组成的红外上转换发光材料。

[0039] 按照本发明,所述含 Y 化合物  $Y(NO_3)_3$  或  $YCl_3$ ,优选为  $YCl_3$ ;所述含 Yb 化合物为  $Yb(NO_3)_3$  或  $YbCl_3$ ,优选为  $YbCl_3$ ;所述稀土化合物为  $Er(NO_3)_3$ 、 $ErCl_3$ 、 $Tm(NO_3)_3$  或  $TmCl_3$ ,优选为  $Er(NO_3)_3$  或  $ErCl_3$ ,更优选为  $ErCl_3$ ;所述含 Ba 化合物为  $Ba(NO_3)_2$  或  $BaCl_2$ ,优选为  $BaCl_2$ 。

[0040] 由于上述化合物均需溶解于水中进行反应,因此可以为无水化合物,也可以为含有结晶水的化合物,如  $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Yb(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 $Er(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ 、 $YCl_3 \cdot 6H_2O$ 、 $YbCl_3 \cdot 6H_2O$ 、 $ErCl_3 \cdot 6H_2O$ 、 $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ 、 $Ba(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  等。

[0041] 将含 Y 化合物、含 Yb 化合物、稀土化合物和含 Ba 化合物溶解于水中,得到稀土离子溶液,所述稀土离子溶液中含有相应的稀土离子和 Ba 离子。

[0042] 本发明以氟化铵或氟化氢铵为氟源,将氟化铵或氟化氢铵溶解于水中形成氟化铵水溶液或氟化氢铵水溶液,氟化铵水溶液或氟化氢铵水溶液中含有氟离子。

[0043] 将所述氟化铵水溶液或氟化氢铵水溶液加入到所述稀土离子溶液中,搅拌反应,氟化铵水溶液或氟化氢铵水溶液中的氟离子与稀土溶液中的稀土离子和钡离子发生反应,生成沉淀物。按照本发明,所述搅拌反应的时间优选为 0.5h ~ 3h,更优选为 0.8h ~ 2.5h,最优选为 0.8h ~ 1.5h;所述搅拌反应的温度优选为  $10^\circ C$  ~  $30^\circ C$ ,更优选为  $15^\circ C$  ~  $25^\circ C$ ,最优选为  $18^\circ C$  ~  $23^\circ C$ 。

[0044] 在本发明中所述含 Y 化合物、含 Yb 化合物、稀土化合物、含 Ba 化合物和氟化铵或氟化氢铵的摩尔比与式 (I) 表示的原子比相一致。

[0045] 生成沉淀物后,将所述沉淀物依次用水和乙醇洗涤,然后烘干。将所述烘干后的沉淀物在保护气氛下进行灼烧,得到具有式 (I) 表示的原子比组成的红外上转换发光材料。按照本发明,所述灼烧的温度优选为  $550^{\circ}\text{C} \sim 850^{\circ}\text{C}$ ,更优选为  $600^{\circ}\text{C} \sim 800^{\circ}\text{C}$ ,最优选为  $650^{\circ}\text{C} \sim 750^{\circ}\text{C}$ ;所述灼烧的时间优选为  $1\text{h} \sim 10\text{h}$ ,更优选为  $2\text{h} \sim 8\text{h}$ ,最优选为  $3\text{h} \sim 5\text{h}$ 。所述保护气氛优选为氮气、氩气、氢气和四氟化硅气体中的一种或多种,更优选为氮气和四氟化硅气体中的一种或两种,最优选为氮气和四氟化硅气体的混合气体。

[0046] 将灼烧后得到的固体自然冷却,优选按照本领域技术人员熟知的方法粉碎、水洗、烘干,得到粉末状的红外上转换发光材料。

[0047] 本发明还提供了一种具有式 (I) 表示的原子比组成的红外上转换发光材料的制备方法,包括:

[0048] 将含 Y 化合物、含 Yb 化合物和稀土化合物溶解于盐酸或硝酸中,得到稀土离子溶液,所述含 Y 化合物为  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}(\text{OH})_3$  或  $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3$ ,所述含 Yb 化合物为  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}(\text{OH})_3$  或  $\text{Yb}_2(\text{CO}_3)_3$ ,所述稀土化合物为  $\text{Er}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Er}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Er}_2(\text{CO}_3)_3$ 、 $\text{Tm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Tm}(\text{OH})_3$  或  $\text{Tm}_2(\text{CO}_3)_3$ ;

[0049] 向所述稀土离子溶液中加入含 Ba 化合物,搅拌溶解后得到阳离子溶液,所述含 Ba 化合物为  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  或  $\text{BaCl}_2$ ;

[0050] 将氟化铵水溶液或氟化氢铵水溶液加入到所述阳离子溶液中,搅拌反应后得到沉淀物;

[0051] 在保护气氛下,将所述沉淀物灼烧,得到具有式 (I) 表示的原子比组成的红外上转换发光材料。

[0052] 在本制备方法中,除了含 Y 化合物、含 Yb 化合物和稀土化合物与上述技术方案所述的制备方法中相应的化合物不同之外,其他条件及步骤均相同。本制备方法以相应的稀土氧化物、稀土氢氧化物或稀土碳酸盐为初始原料,将其溶解于盐酸或硝酸中,得到相应的稀土硝酸盐或稀土盐酸盐后,再与氯化钡或硝酸钡混合,得到含有稀土离子和钡离子的溶液。

[0053] 按照本发明,所述含 Y 化合物为  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Y}(\text{OH})_3$  或  $\text{Y}_2(\text{CO}_3)_3$ ,优选为  $\text{Y}_2\text{O}_3$  或  $\text{Y}(\text{OH})_3$ ,更优选为  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ;所述含 Yb 化合物为  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Yb}(\text{OH})_3$  或  $\text{Yb}_2(\text{CO}_3)_3$ ,优选为  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ ;所述稀土化合物为  $\text{Er}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Er}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Er}_2(\text{CO}_3)_3$ 、 $\text{Tm}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Tm}(\text{OH})_3$  或  $\text{Tm}_2(\text{CO}_3)_3$ ,优选为  $\text{Er}_2\text{O}_3$ 、 $\text{Er}(\text{OH})_3$ 、 $\text{Er}_2(\text{CO}_3)_3$ ,更优选为  $\text{Er}_2\text{O}_3$ 。

[0054] 将所述含 Y 化合物、含 Yb 化合物和稀土化合物溶解于盐酸或硝酸后,得到相应的盐酸盐或硝酸盐。按照本发明,所述盐酸的质量浓度优选为  $25\% \sim 45\%$ ,更优选为  $30\% \sim 40\%$ ;所述硝酸的质量浓度优选为  $45\% \sim 65\%$ ,更优选为  $50\% \sim 60\%$ 。

[0055] 得到相应的盐酸盐或硝酸盐后,向所述稀土溶液中加入  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  或  $\text{BaCl}_2$ ,搅拌溶解后得到阳离子溶液,所述阳离子溶液中含有相应的稀土离子和 Ba 离子。

[0056] 得到阳离子溶液后,将氟化铵水溶液或氟化氢铵水溶液加入到所述阳离子溶液中,搅拌反应后得到沉淀物;在保护气氛下,将所述沉淀物灼烧,得到具有式 (I) 表示的原子比组成的红外上转换发光材料。所述过程可参照上述技术方案所述的制备方法,在此不再赘述。

[0057] 与现有技术相比,本发明以相应的稀土硝酸盐或稀土氯化物作为稀土源,以氯化钡或硝酸钡作为钡源,以氟化铵或氟化氢铵作为氟源,首先在水溶液中搅拌反应生成沉淀

物,然后将所述沉淀物在保护气氛中灼烧后得到具有式(I)表示的原子比组成的红外上转换发光材料。本发明提供的制备方法反应条件温和,无需特制的反应设备,因此降低了合成难度和生产成本;本发明以氟化铵或氟化氢铵为原料,无需使用氢氟酸,不会对环境和人体健康造成危害。通过本发明提供的方法制备得到的红外上转换发光材料为  $\text{BaF}_2\text{-LnF}_3$  固溶体,不仅具有较高的热稳定性和较低的熔点,在波长为 980nm 的红外光激发下能够发射绿色光,发光强度较高,色纯度较好。实验表明,通过本发明提供的方法制备的原子比组成为  $\text{Ba}_4\text{Y}_{2.90}\text{Yb}_{0.08}\text{Er}_{0.02}\text{F}_{17}$  的红外上转换发光材料在 980nm 的红外光激发时发射色纯度较高的绿光,且其上转换发光强度能够达到 110。

[0058] 为了进一步说明本发明,下面结合实施例对本发明提供的红外上转换材料及其制备方法进行详细描述。

[0059] 实施例 1

[0060] 向 500mL 反应瓶中加入 4.397g  $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0.155g  $\text{YbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0.038g  $\text{ErCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 4.885g  $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 然后加入 250ml 二次去离子水,搅拌后得到稀土离子溶液;

[0061] 向 500mL 烧瓶中加入 3.400g  $\text{NH}_4\text{F}$ , 加入 250ml 二次去离子水搅拌,得到  $\text{NH}_4\text{F}$  溶液;

[0062] 搅拌的条件下,将所述  $\text{NH}_4\text{F}$  溶液加入到所述稀土溶液中,搅拌 1h 后静置,除去上清液后得到沉淀物;分别用去离子水和乙醇洗涤所述沉淀物,然后将所述沉淀物烘干;氮气保护下,将所述沉淀物于 800℃ 灼烧 4h,自然冷却后粉碎、水洗、烘干,得到红外上转换发光材料。

[0063] 对所述红外上转换发光材料进行 X 射线衍射,结果参见图 1,图 1 为本发明实施例提供的红外上转换发光材料的 X 射线衍射谱图,根据该衍射谱图计算得知所述红外上转换发光材料的原子比组成为  $\text{Ba}_4\text{Y}_{2.90}\text{Yb}_{0.08}\text{Er}_{0.02}\text{F}_{17}$ 。

[0064] 以 980nm 的红外光对所述红外上转换材料进行激发,其发射光谱参见图 2,图 2 为本发明实施例提供的红外上转换发光材料在 980nm 红外光激发下的发射光谱图。由图 2 可知,所述红外上转换材料在 980nm 的红外光激发时发射色纯度较好的绿光,且其上转换发光强度能够达到 110。

[0065] 实施例 2

[0066] 向 500mL 的烧瓶中加入 5.648g  $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0.093g  $\text{Yb}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , 0.023g  $\text{Er}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  和 5.227g  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , 然后加入 250ml 二次去离子水,搅拌后,形成稀土离子溶液;

[0067] 向 500mL 烧瓶中加入 3.400g  $\text{NH}_4\text{F}$ , 加入 250ml 二次去离子水后搅拌,得到  $\text{NH}_4\text{F}$  溶液;

[0068] 搅拌的条件下,将所述  $\text{NH}_4\text{F}$  溶液加入到所述稀土溶液中,搅拌 1h 后静置,除去上清液后得到沉淀物;分别用去离子水和乙醇洗涤所述沉淀物,然后将所述沉淀物烘干;氮气保护下,将所述沉淀物于 750℃ 灼烧 2h,自然冷却后粉碎、水洗、烘干,得到红外上转换发光材料,所述红外上转换发光材料的原子比组成为  $\text{Ba}_4\text{Y}_{2.95}\text{Yb}_{0.04}\text{Er}_{0.01}\text{F}_{17}$ , 所述红外上转换材料在 980nm 的红外光激发时所获得的上转换发光强度为 99。

[0069] 实施例 3

[0070] 将 1.671g  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 0.039g  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  和 0.005g  $\text{Er}_2\text{O}_3$  混合后,加入 50mL 二次去离子水,搅拌成糊状后,然后加入质量浓度为 36% 的浓盐酸使上述物料溶解,再加入 200mL 去离子水形

成稀土离子溶液；向所述稀土离子溶液中加入 4.885gBaCl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O 形成阳离子溶液；

[0071] 向 500mL 烧瓶中加入 2.617gNH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>，加入 250mL 去离子水，搅拌后得到 NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> 溶液；

[0072] 搅拌的条件下，将所述 NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> 溶液加入到所述阳离子溶液中，搅拌反应 1h 后静置，除去上清液后得到沉淀物；分别用去离子水和乙醇洗涤所述沉淀物，然后将所述沉淀物烘干；氮气保护下，将所述沉淀物在 550℃ 时灼烧 4h，自然冷却后粉碎、水洗、烘干，得到红外上转换发光材料，所述红外上转换发光材料的原子比组成为 Ba<sub>4</sub>Y<sub>2.959</sub>Yb<sub>0.04</sub>Er<sub>0.005</sub>F<sub>17</sub>，所述红外上转换材料在 980nm 的红外光激发时所获得的上转换发光强度为 62。

[0073] 实施例 4

[0074] 向 500mL 反应瓶中加入 1.626g Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0.099Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 0.019g Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub>，加入 50mL 二次去离子水，搅拌成糊状，然后加入质量浓度为 52% 的浓硝酸使上述物料溶解，再加入 200mL 去离子水形成稀土离子溶液；向所述稀土离子溶液中加入 5.227gBa(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 形成阳离子溶液；

[0075] 向 500mL 反应瓶中加入 3.400g NH<sub>4</sub>F，加入 250ml 二次去离子水，搅拌后得到 NH<sub>4</sub>F 溶液；

[0076] 搅拌的条件下，将所述 NH<sub>4</sub>F 溶液加入到所述阳离子溶液中搅拌反应 1h 后静置，除去上清液后得到沉淀物；分别用去离子水和乙醇洗涤所述沉淀物，然后将所述沉淀物烘干；氮气保护下，将所述沉淀物在 850℃ 时灼烧 6h，自然冷却后粉碎、水洗、烘干，得到红外上转换发光材料。所述红外上转换材料的原子组成为 Ba<sub>4</sub>Y<sub>2.88</sub>Yb<sub>0.1</sub>Er<sub>0.02</sub>F<sub>17</sub>，所述红外上转换材料在 980nm 的红外光激发时所获得的上转换发光强度为 102。

[0077] 实施例 5

[0078] 向 500mL 反应瓶中加入 4.170g YCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、0.387g YbCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、0.095gErCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、4.885g BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O，然后加入 250ml 二次去离子水，搅拌后得到稀土离子溶液；

[0079] 向 500mL 烧瓶中加入 2.617g NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>，加入 250ml 二次去离子水搅拌，得到 NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> 溶液；

[0080] 搅拌的条件下，将所述 NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub> 溶液加入到所述稀土溶液中，搅拌 1h 后静置，除去上清液后得到沉淀物；分别用去离子水和乙醇洗涤所述沉淀物，然后将所述沉淀物烘干；氮气保护下，将所述沉淀物于 700℃ 灼烧 3h，自然冷却后粉碎、水洗、烘干，得到红外上转换发光材料。所述红外上转换发光材料的原子组成为 Ba<sub>4</sub>Y<sub>2.75</sub>Yb<sub>0.2</sub>Er<sub>0.05</sub>F<sub>17</sub>，所述红外上转换材料在 980nm 的红外光激发时所获得的上转换发光强度为 78。

[0081] 实施例 6

[0082] 向 500mL 反应瓶中加入 4.094g YCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、0.581g YbCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、0.192gTmCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O 和 4.885g BaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O，然后加入 250ml 二次去离子水，搅拌后得到稀土离子溶液；

[0083] 向 500mL 烧瓶中加入 3.400g NH<sub>4</sub>F，加入 250ml 二次去离子水搅拌，得到 NH<sub>4</sub>F 溶液；

[0084] 搅拌的条件下，将所述 NH<sub>4</sub>F 溶液加入到所述稀土溶液中，搅拌 1h 后静置，除去上清液后得到沉淀物；分别用去离子水和乙醇洗涤所述沉淀物，然后将所述沉淀物烘干；氮气保护下，将所述沉淀物于 750℃ 灼烧 2h，自然冷却后粉碎、水洗、烘干，得到红外上转换发光材料。所述红外上转换发光材料的原子组成为 Ba<sub>4</sub>Y<sub>2.70</sub>Yb<sub>0.3</sub>Tm<sub>0.1</sub>F<sub>17</sub>，所述红外上转换材料



在 980nm 的红外光激发时所获得的上转换发光强度为 72。

[0085] 实施例 7

[0086] 向 500mL 反应瓶中加入 1.925g  $Y(OH)_3$ 、0.224g  $Yb(OH)_3$  和 0.055g  $Tm(OH)_3$ ，加入 50mL 二次去离子水，搅拌成糊状，然后加入质量浓度为 36% 的浓盐酸使上述物料溶解，再加入 200mL 去离子水形成稀土离子溶液；向所述稀土离子溶液中加入 4.885g  $BaCl_2 \cdot 2H_2O$  形成阳离子溶液；

[0087] 向 500mL 反应瓶中加入 2.617g  $NH_4HF_2$ ，加入 250ml 二次去离子水，搅拌后得到  $NH_4HF_2$  溶液；

[0088] 搅拌的条件下，将所述  $NH_4HF_2$  溶液加入到所述阳离子溶液中搅拌反应 1h 后静置，除去上清液后得到沉淀物；分别用去离子水和乙醇洗涤所述沉淀物，然后将所述沉淀物烘干；氮气保护下，将所述沉淀物在 700℃ 时灼烧 6h，自然冷却后粉碎、水洗、烘干，得到红外上转换发光材料。所述红外上转换材料的原子组成为  $Ba_4Y_{2.75}Yb_{0.2}Tm_{0.05}F_{17}$ ，所述红外上转换材料在 980nm 的红外光激发时所获得的上转换发光强度为 76。

[0089] 实施例 8

[0090] 向 500mL 反应瓶中加入 2.596g  $Y_2(CO_3)_3$ 、0.105g  $Yb_2(CO_3)_3$  和 0.011g  $Tm_2(CO_3)_3$ ，加入 50mL 二次去离子水，搅拌成糊状，然后加入质量浓度为 52% 的浓硝酸使上述物料溶解，再加入 200mL 去离子水形成稀土离子溶液；向所述稀土离子溶液中加入 5.227g  $Ba(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$  形成阳离子溶液；

[0091] 向 500mL 反应瓶中加入 3.400g  $NH_4F$ ，加入 250ml 二次去离子水，搅拌后得到  $NH_4F$  溶液；

[0092] 搅拌的条件下，将所述  $NH_4F$  溶液加入到所述阳离子溶液中搅拌反应 1h 后静置，除去上清液后得到沉淀物；分别用去离子水和乙醇洗涤所述沉淀物，然后将所述沉淀物烘干；氮气保护下，将所述沉淀物在 850℃ 时灼烧 7h，自然冷却后粉碎、水洗、烘干，得到红外上转换发光材料。所述红外上转换材料的原子组成为  $Ba_4Y_{2.90}Yb_{0.08}Tm_{0.02}F_{17}$ ，所述红外上转换材料在 980nm 的红外光激发时所获得的上转换发光强度为 78。

[0093] 以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出，对于本技术领域的普通技术人员来说，在不脱离本发明原理的前提下，还可以对本发明进行若干改进和修饰，这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

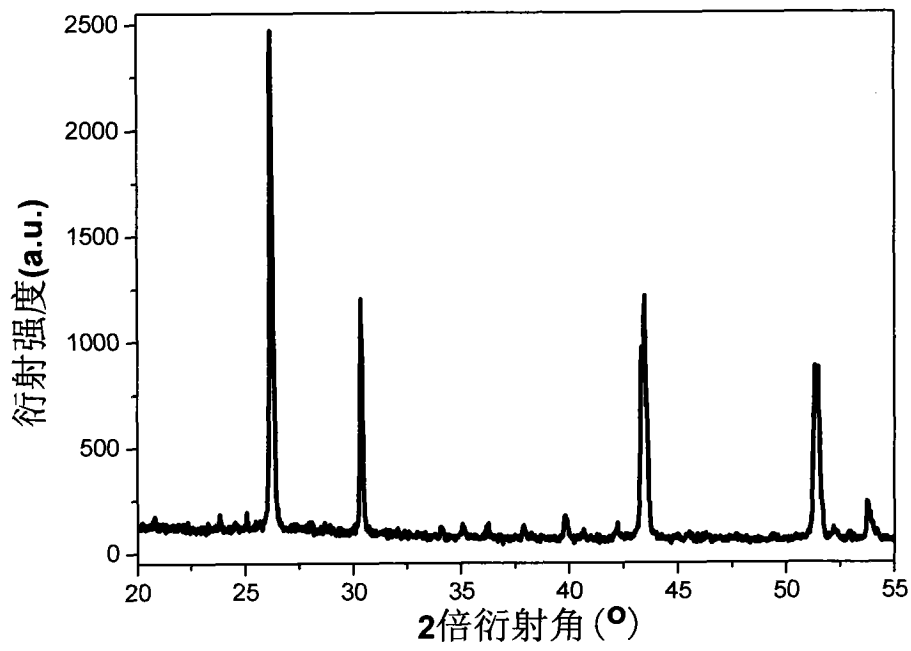


图 1

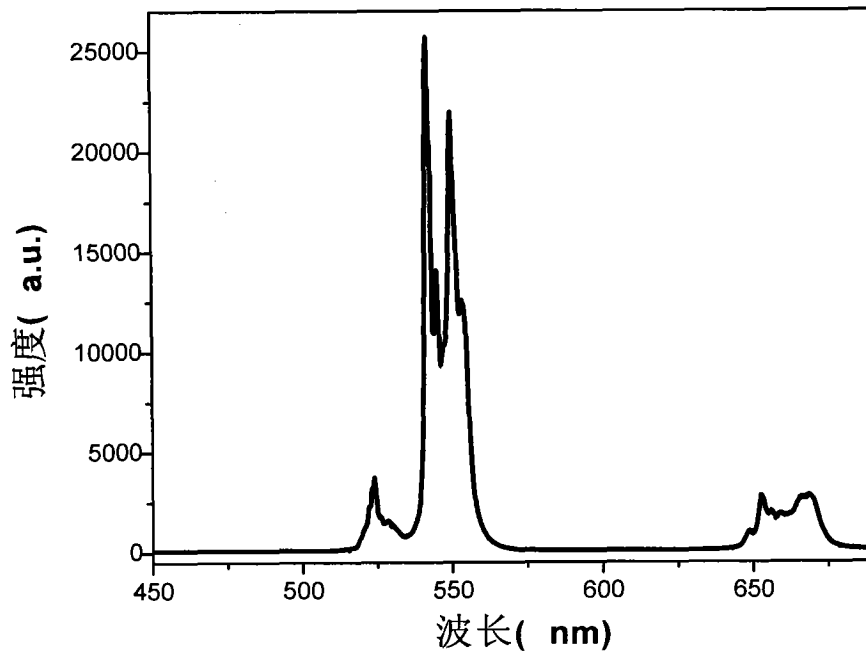


图 2