



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 113684030 B

(45) 授权公告日 2023. 10. 20

(21) 申请号 202110983279.X

(22) 申请日 2021.08.25

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 113684030 A

(43) 申请公布日 2021.11.23

(73) 专利权人 淮阴师范学院

地址 223300 江苏省淮安市淮阴区长江西路111号

(72) 发明人 张佳 安松松 陈贵宾

(74) 专利代理机构 淮安市科文知识产权事务所

32223

专利代理师 姜华

(51) Int. Cl.

G09K 11/78 (2006.01)

G01K 11/14 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 1918263 A, 2007.02.21

CN 101812296 A, 2010.08.25

CN 102358836 A, 2012.02.22

CN 110643362 A, 2020.01.03

CN 105131950 A, 2015.12.09

US 2017349823 A1, 2017.12.07

US 2007018573 A1, 2007.01.25

JP 2012009368 A, 2012.01.12

US 2021218075 A1, 2021.07.15

Bing Xue等.Synthesis and tuning orange to green up-conversion color in Y6W012:Er/Yb phosphor.《Optical Materials》.2013,第36卷第278-282页.

审查员 黄轲轲

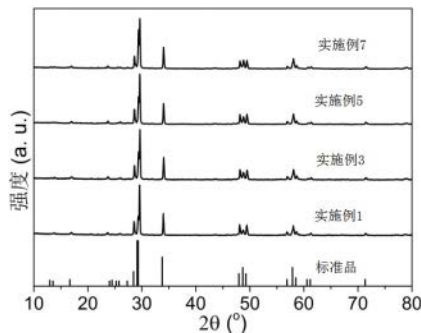
权利要求书1页 说明书5页 附图7页

(54) 发明名称

一种光学温度传感用高灵敏度荧光粉材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明公开了一种光学温度传感用高灵敏度荧光粉材料,该荧光粉材料的通式如下化学式所示:Y_{18(0.9-x)}W₄O₃₉:Yb_{1.8}M_{18x},其中,M为Er与Tm中的一种;当M为Er时,0.25%≤x≤2%;当M为Tm时,0.25%≤x≤1%。本发明还公开了该荧光粉材料的制备方法,包括以下具体步骤:按通式Y_{18(0.9-x)}W₄O₃₉:Yb_{1.8}M_{18x}所示的元素摩尔配比称量称取原料Y₂O₃、W₂O₃、Yb₂O₃以及M₂O₃置于研钵中,加入乙醇,研磨使其混合均匀,研磨后的混合物进行烧结,烧结后降温至室温、取出并研磨成粉末,即得所述光学温度传感用高灵敏度荧光粉材料。本发明制备的荧光粉材料性能稳定,测温灵敏度高,在光学温度传感领域具有广泛的应用前景,制备方法操作简单,对设备的要求极低,生产成本低。



1. 一种光学温度传感用高灵敏度荧光粉材料,其特征在于,该荧光粉材料的通式如下化学式所示: $Y_{18(0.9-x)}W_4O_{39}:Yb_{1.8},M_{18x}$,其中,M为Er与Tm中的一种;当M为Er时, $0.25\% \leq x \leq 2\%$;当M为Tm时, $0.25\% \leq x \leq 1\%$ 。

2. 根据权利要求1所述的一种光学温度传感用高灵敏度荧光粉材料,其特征在于:所述M为Er, $x=1\%$ 。

3. 根据权利要求1所述的一种光学温度传感用高灵敏度荧光粉材料,其特征在于:所述M为Tm, $x=0.75\%$ 。

4. 制备如权利要求1至3任意一项所述的一种光学温度传感用高灵敏度荧光粉材料的方法,其特征在于,包括以下具体步骤:按通式 $Y_{18(0.9-x)}W_4O_{39}:Yb_{1.8},M_{18x}$ 所示的元素摩尔配比称取原料 Y_2O_3 、 W_2O_3 、 Yb_2O_3 以及 M_2O_3 置于研钵中,加入乙醇,研磨使其混合均匀,研磨后的混合物进行烧结,烧结后降温至室温、取出并研磨成粉末,即得所述光学温度传感用高灵敏度荧光粉材料;其中,M为Er与Tm中的一种;当M为Er时, $0.25\% \leq x \leq 2\%$;当M为Tm时, $0.25\% \leq x \leq 1\%$ 。

5. 根据权利要求4所述的一种光学温度传感用高灵敏度荧光粉材料的制备方法,其特征在于:所述乙醇的用量为每克原料加3-8mL乙醇。

6. 根据权利要求4所述的一种光学温度传感用高灵敏度荧光粉材料的制备方法,其特征在于:原料研磨时,所用研钵为玛瑙研钵,研磨时间为20~40min,研磨后的混合物用刚玉坩埚存放。

7. 根据权利要求4所述的一种光学温度传感用高灵敏度荧光粉材料的制备方法,其特征在于:所述烧结在管式炉中并在氮气气氛下进行,所述烧结的温度为1300~1400℃,时间为1-3小时,所述烧结的升温速率为7℃/min,降温的速率为6℃/min。

8. 根据权利要求4所述的一种光学温度传感用高灵敏度荧光粉材料的制备方法,其特征在于:混合物烧结后研磨所用的研钵为瓷研钵。

9. 根据权利要求4所述的一种光学温度传感用高灵敏度荧光粉材料的制备方法,其特征在于:所述 Y_2O_3 的纯度为99%, Yb_2O_3 的纯度为99.99%, W_2O_3 的纯度为99%,当M为Er时, M_2O_3 的纯度为99.9%,当M为Tm时, M_2O_3 的纯度为99.99%。

一种光学温度传感用高灵敏度荧光粉材料及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于光学温度传感材料技术领域,具体涉及一种光学温度传感用高灵敏度荧光粉材料及其制备方法。

背景技术

[0002] 温度是所有自然科学中最基本的物理量,温度探测已经成为科学研究中不可缺少的一部分。采用荧光强度比技术的光学温度传感器是一种极具应用前景的非接触式测温工具,近年来成为研究热点。其中,稀土上转换发光荧光粉材料应用于温度传感领域具有其他发光材料无法比拟的优势。

[0003] 一般而言,上转换发光材料是由基质,激活剂和敏化剂三部分组成。基质为掺杂的离子提供合适的晶体场环境,一般有氟化物和氧化物等。相较而言,氟化物因有较低的声子能量而成为上转换发光基质的首选,而氧化物基质具有固有的优良热稳定性,在温度传感方面极具潜力,也成为研究者们重点研究对象。激活剂,即发光中心,一般具有丰富的亚稳态能级,电子在亚稳态能级之间的跃迁宽度决定了发射光颜色。激活剂典型代表有 Er^{3+} 和 Tm^{3+} 离子。敏化剂是在激发光与激活剂之间起着桥梁的作用,一方面能大幅度提升上转换发光性能,另一方面具有调节发射光颜色的作用,敏化剂一般为 Yb^{3+} 和 Nd^{3+} 两种离子。

[0004] 对于上转换材料中的基质,具有高效发光的荧光粉一般以声子能量小的氟化物为基质,如 NaYF_4 ,是目前上转换发光效率最高的基质材料,掺杂 Yb^{3+} - Er^{3+} 等各类离子对后合成上转换发光材料,如 $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$;但氟化物本身的物理化学性质很不稳定,且对于氧气的表面接触很敏感,容易受到污染变质而影响后续的发光性能;此外,氟化物材料在制备的过程中使用的氟源有很强的腐蚀性和挥发性,易造成造成环境污染,且合成温度较高。

[0005] 与氟化物相比,氧化物基质材料具有高的物理化学稳定性,制作工艺简便,易合成,且制备过程中无污染物产生,如 SrWO_4 、 BaMoO_4 等,但目前开发的该类发光材料,如 $\text{BaMoO}_4:\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ 、 $\text{SrWO}_4:\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ 等,探温灵敏度相比于 $\text{NaYF}_4:\text{Er}^{3+}-\text{Yb}^{3+}$ 较低,且材料发光颜色也较少。

[0006] 对于具有稳定性好且探温灵敏度高(即发光优异)的上转换发光材料,其在温度传感领域的应用是非常重要的,因此,研制一种探温灵敏度高、稳定性好的上转换发光材料,且其合成工艺简单环保,是本领域技术人员亟待解决的技术问题。

发明内容

[0007] 针对现有技术的不足,本发明的目的在于提供一种光学温度传感用高灵敏度荧光粉材料,该荧光粉材料以具有较高的物理化学稳定性的氧化物作为基质材料,同时具有高探温灵敏度;本发明的另一目的在于提供该荧光粉材料的制备方法。

[0008] 本发明是通过以下技术方案实现的:

[0009] 一种光学温度传感用高灵敏度荧光粉材料,其通式如以下化学式所示:

[0010] $\text{Y}_{18(0.9-x)}\text{W}_4\text{O}_{39}:\text{Yb}_{1.8},\text{M}_{18x}$,其中,M为Er与Tm中的一种;当M为Er时, $0.25\% \leq x \leq$

2%;当M为Tm时, $0.25\% \leq x \leq 1\%$ 。

[0011] 进一步的,所述M为Er, $x=1\%$ 。

[0012] 进一步的,所述M为Tm, $x=0.75\%$ 。

[0013] 本发明的进一步改进方案为:

[0014] 上述光学温度传感用高灵敏度荧光粉材料的制备方法,包括以下具体步骤:按通式 $Y_{18(0.9-x)}W_4O_{39}:Yb_{1.8},M_{18x}$ 所示的元素摩尔配比称量称取原料 Y_2O_3 、 W_2O_3 、 Yb_2O_3 以及 M_2O_3 置于研钵中,加入乙醇,研磨使其混合均匀,研磨后的混合物进行烧结,烧结后降温至室温、取出并研磨成粉末,即得所述光学温度传感用高灵敏度荧光粉材料;其中,M为Er与Tm中的一种;当M为Er时, $0.25\% \leq x \leq 2\%$;当M为Tm时, $0.25\% \leq x \leq 1\%$ 。

[0015] 进一步的,所述乙醇的用量为每克原料加3-8mL乙醇。

[0016] 进一步的,原料研磨时,所用研钵为玛瑙研钵,研磨时间为20~40min,研磨后的混合物用刚玉坩埚存放。

[0017] 进一步的,所述烧结在管式炉中并在氮气气氛下进行,所述烧结的温度为1300~1400°C,时间为1-3小时,所述烧结的升温速率为7°C/min,所述降温的速率为6°C/min。

[0018] 进一步的,混合物烧结后研磨所用的研钵为瓷研钵。

[0019] 进一步的,所述 Y_2O_3 的纯度为99%, Yb_2O_3 的纯度为99.99%, W_2O_3 的纯度为99%,当M为Er时, M_2O_3 的纯度为99.9%,当M为Tm时, M_2O_3 的纯度为99.99%。

[0020] 本发明的有益效果为:

[0021] 1. 本发明首次利用 $Y_{18}W_4O_{39}$ 为基质材料并掺杂Yb、Tm、Er稀土离子制备光学温度传感用高灵敏度荧光粉材料,该荧光粉材料物理化学性能稳定,不易被含氧环境影响,发光性能优良,制备工艺简单,无三废产生,对环境友好。

[0022] 2. 本发明通过掺杂稀土离子,制备了 $Y_{18}W_4O_{39}:Yb, Tm$ 和 $Y_{18}W_4O_{39}:Yb, Er$ 两种光学温度传感用高灵敏度荧光粉材料, $Y_{16.065}W_4O_{39}:Yb_{1.8}, Tm_{0.135}$ 材料的测温灵敏度最大值为 $0.283K^{-1}$, $Y_{16.02}W_4O_{39}:Yb_{1.8}, Er_{0.18}$ 材料的测温灵敏度高达 $0.207 K^{-1}$,两者在光学温度传感领域具有广泛的应用前景。

[0023] 3. 本发明的光学温度传感用高灵敏度荧光粉材料采用固相法合成,在氮气气氛中灼烧制得,无需提供还原性气氛,操作简单,对设备的要求极低,生产成本低,且合成的荧光粉材料性能稳定。

附图说明

[0024] 图1为实施例1、3、5、7制得的样品以及标准样品的X射线粉末衍射图谱;

[0025] 图2为实施例1-4制得的样品在980nm激光激发下得到的上转换发光图谱;

[0026] 图3为实施例1-4制得的样品在980nm激光激发下得到的上转换发光谱强度随Er掺杂浓度的变化关系图;

[0027] 图4为实施例3制得的样品在980nm激光激发下采用不同测试温度时的发射光谱图;

[0028] 图5为实施例3制得的样品659nm发射峰和524nm发射峰强度比值随温度的变化关系及其指数拟合曲线图;

[0029] 图6为实施例3制得的样品的绝对灵敏度值随温度的变化关系曲线图;

- [0030] 图7为实施例5-8制得的样品在980nm激光激发下得到的上转换发光图谱；
- [0031] 图8为实施例5-8制得的样品在980nm激光激发下得到的上转换发光谱强度随Tm掺杂浓度的变化关系图；
- [0032] 图9为实施例7制得的样品在980nm激光激发下采用不同测试温度时的发射光谱图；
- [0033] 图10为实施例7制得的样品791nm发射峰和652nm发射峰强度比值随温度的变化关系及其指数拟合曲线图；
- [0034] 图11实施例7制得的样品的绝对灵敏度值随温度的变化关系图；
- [0035] 图12为实施例3、实施例7制得的样品的灵敏度和现有技术公开的优异发光材料灵敏度的比较图；
- [0036] 图13为实施例7制得的样品 ($Y_{16.065}W_4O_{39}:Yb_{1.8},Tm_{0.135}$) 采用980nm光源激发并监控652nm时在不同温度下测得的荧光衰减曲线；
- [0037] 图14为实施例7制得的样品 ($Y_{16.065}W_4O_{39}:Yb_{1.8},Tm_{0.135}$) 采用980nm光源激发并监控791nm时在不同温度下测得的荧光衰减曲线；
- [0038] 图15为实施例7制得的样品 ($Y_{16.065}W_4O_{39}:Yb_{1.8},Tm_{0.135}$) 在监控652nm和791nm时获得荧光寿命随温度的变化关系曲线；
- [0039] 图16为实施例7制得的样品在监控652nm和791nm时将获得荧光寿命在298K处进行归一化后的相对荧光寿命值。

具体实施方式

[0040] 实施例1-8

[0041] 以高温固相法制备 $Y_{18(0.9-x)}W_4O_{39}:Yb_{1.8},M_{18x}$

[0042] 根据表1记载的原料以及摩尔配比称取各原料 Y_2O_3 (纯度99%), W_2O_3 (纯度99%), Yb_2O_3 (纯度99.99%), M_2O_3 (M为Er时,纯度为99.9%;M为Tm时,纯度为99.99%), 置于玛瑙研钵中,加入3-8mL乙醇,研磨20~40min使其混合均匀,研磨后的混合物用刚玉坩埚存放,研磨后的混合转移至管式炉进行烧结,烧结的升温速率为7°C/min,升至1300~1400°C烧结1~3小时,烧结后以6°C/min的速率降温至室温、取出并置于瓷研钵研磨成粉末,即得所述光学温度传感用高灵敏度荧光粉材料。

[0043] 表1

序号	M	x	表达式
实施例1	Er	0.25%	$Y_{16.155}W_4O_{39}:Yb_{1.8},Er_{0.045}$
实施例2	Er	0.5%	$Y_{16.11}W_4O_{39}:Yb_{1.8},Er_{0.09}$
实施例3	Er	1%	$Y_{16.02}W_4O_{39}:Yb_{1.8},Er_{0.18}$
实施例4	Er	2%	$Y_{15.84}W_4O_{39}:Yb_{1.8},Er_{0.36}$
实施例5	Tm	0.25%	$Y_{16.155}W_4O_{39}:Yb_{1.8},Tm_{0.045}$
实施例6	Tm	0.5%	$Y_{16.11}W_4O_{39}:Yb_{1.8},Tm_{0.09}$
实施例7	Tm	0.75%	$Y_{16.065}W_4O_{39}:Yb_{1.8},Tm_{0.135}$
实施例8	Tm	1%	$Y_{16.02}W_4O_{39}:Yb_{1.8},Tm_{0.18}$

[0045] 测试例

[0046] 将实施例1-8制得的样品采用ARL X'TRA型X射线粉末衍射仪进行检测,工作条件为40KV/35mA,X射线发生器采用CuK α ,射线束波长为1.5418Å,扫描步进为0.02°,扫描范围为10~80°,以Y₁₈W₄O₃₉为标准样品。上转换发射光谱由配以980nm激光的英国爱丁堡公司分光荧光计系统(EI-FS5)测得,所得图谱如图1-图12所示。

[0047] 为了探究在Y₁₈W₄O₃₉基质中掺杂稀土离子获得高的光学温感灵敏度的原因,我们对相关样品进行了发光动力学研究。以实施例7制得的样品(Y_{16.065}W₄O₃₉:Yb_{1.8},Tm_{0.135})为例,所得图谱如图13-图16所示。

[0048] 图1为实施例1、3、5、7制得的样品以及标准样品的X射线粉末衍射图谱,由图1可知,所有样品的衍射峰位均和标准卡片(JCPDS#15-0542)相吻合,证明所制备样品均为单相,没有不纯物质出现。

[0049] 图2为实施例1-4制得的样品在980nm激光激发下得到的上转换发光图谱,由图2可知,稀土离子Er在该基质材料中主要存在3个发射峰,分别位于524nm、546nm和659nm。

[0050] 图3为实施例1-4制得的样品在980nm激光激发下得到的上转换发光谱强度随Er掺杂浓度的变化关系图,由图3可知,Er的最佳掺杂浓度为x = 1%。

[0051] 图4为实施例3制得的样品在980nm激光激发下采用不同测试温度时的发射光谱图,由图4可知,Er在500nm-700nm范围内的发射峰强度随着温度的变化呈现出不同的改变。

[0052] 图5为实施例3制得的样品659nm发射峰和524nm发射峰强度比值随温度的变化关系及其拟合曲线图,由图5可知,样品两个发射峰强度比值随温度呈现指数变化关系,且该关系不会因为样品量的多少而发生变化,它是温度的函数,因此可作为测温的依据。

[0053] 图6为实施例3制得的样品的绝对灵敏度值随温度的变化关系曲线图,其数值根据测温灵敏度计算公式 $S_A = dR / dT$ 所得,由图6可知,样品的灵敏度随温度的降低而升高,其最大值在298K处获得,为0.207 K⁻¹。

[0054] 图7为实施例5-8制得的样品在980nm激光激发下得到的上转换发光图谱,由图7可知,稀土离子Tm在该基质材料中的600nm-850nm波段内主要存在2个发射峰,分别位于652nm和791nm。

[0055] 图8为实施例5-8制得的样品在980nm激光激发下得到的上转换发光谱强度随Tm掺杂浓度的变化关系图,由图8可知,Tm的最佳掺杂浓度为x = 0.75%。

[0056] 图9为实施例7制得的样品在980nm激光激发下采用不同测试温度时的发射光谱图,由图9可知,Tm在600nm-850nm范围内的两个发射峰强度随着温度的变化呈现出不同的改变。

[0057] 图10为实施例7制得的样品791nm发射峰和652nm发射峰强度比值随温度的变化关系及其拟合曲线图,由图10可知,样品两个发射峰强度比值随温度呈现指数变化关系,且该关系不会因为样品量的多少而发生变化,它是温度的函数,因此可作为测温的依据。

[0058] 图11实施例7制得的样品的绝对灵敏度值随温度的变化关系图,由图11可知,样品的灵敏度随温度的升高而升高,其最大值在548K处获得,为0.283 K⁻¹。

[0059] 图12为实施例3、实施例7制得的样品的灵敏度和现有技术公开的优异发光材料BiPO₄:Yb³⁺,Er³⁺(J. Alloys Compd. 772 (2019) 371-380)、LuNbO₄:Er³⁺(Mater. Res. Bull. 111 (2019) 177-182)、Lu₃NbO₇:Yb³⁺,Ho³⁺(Opt. Mater. 98 (2019) 109452)、

GdBiW₂O₉:Yb³⁺,Er³⁺ (ACS Omega 3 (2018) 11088-11096)以及KBaYSi₂O₇:Yb³⁺,Ho³⁺ (J. Lumin. 227 (2020) 117562)灵敏度的比较图,由图12可知,本申请专利开发材料的灵敏度相比于一些现有材料有明显提高。

[0060] 图13为实施例7制得的样品(Y_{16.065}W₄O₃₉:Yb_{1.8},Tm_{0.135})采用980nm光源激发并监控652nm时在不同温度下测得的荧光衰减曲线。

[0061] 图14为实施例7制得的样品(Y_{16.065}W₄O₃₉:Yb_{1.8},Tm_{0.135})采用980nm光源激发并监控791nm时在不同温度下测得的荧光衰减曲线。

[0062] 如图13和图14所示。所有测得的曲线均可用 $I = B_1 \exp(-t / \tau_1) + B_2 \exp(-t / \tau_2)$ 双指数方程很好地拟合,并通过公式 $\langle \tau \rangle = (B_1 \tau_1^2 + B_2 \tau_2^2) / (B_1 \tau_1 + B_2 \tau_2)$ 获得了相应的平均荧光寿命,如图15展示的实施例7制得的样品(Y_{16.065}W₄O₃₉:Yb_{1.8},Tm_{0.135})在监控652nm和791nm时获得荧光寿命随温度的变化关系曲线。

[0063] 由图15可知,随着温度的升高,二者的荧光寿命值均在逐渐地减小,这主要归因于高的温度下,材料中的声子态密度增加,由此引起的激发态非辐射跃迁增加,进而降低了样品的发光强度。从光学温感灵敏度的计算方法可知,当两个发射峰强度比值随温度的变化越剧烈,获得的灵敏度值将会越大,这也是提高温感灵敏度的重要策略。

[0064] 图16为实施例7制得的样品在监控652nm和791nm时将获得荧光寿命在298K处进行归一化后的相对荧光寿命值,可见,监控652nm时,荧光寿命具有更快的衰减速率,这表明,基于在该激发态下的非辐射跃迁随温度的明显增加,导致652nm的发射峰强度比791nm处的发射峰强度具有明显增大的衰退速率,这最终导致了二者的荧光强度比值随温度呈现出明显的变化,即,在该材料中可获得大的光学温度传感灵敏度。

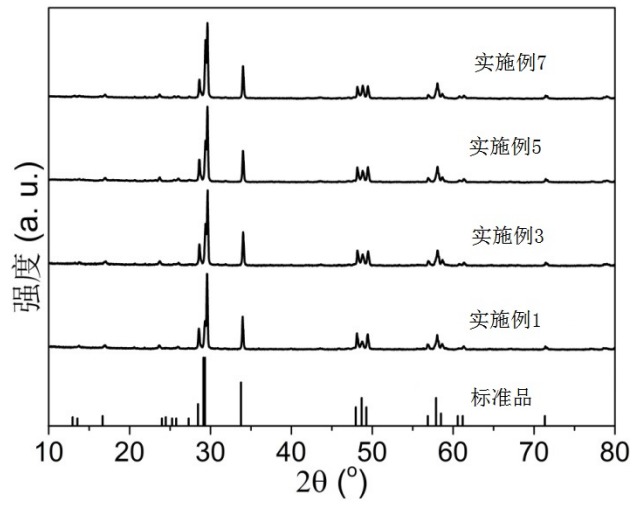


图1

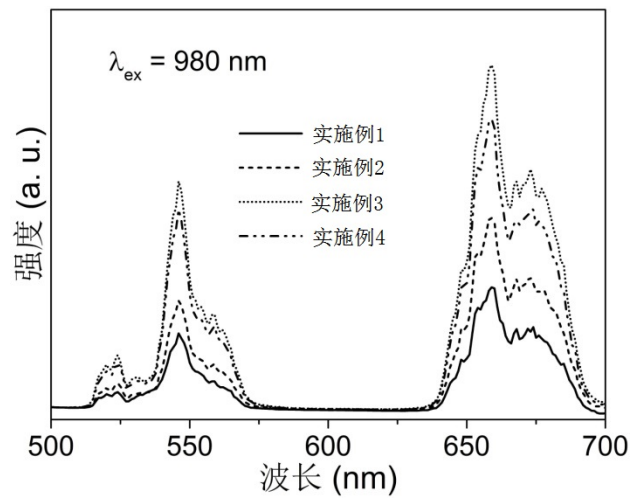


图2

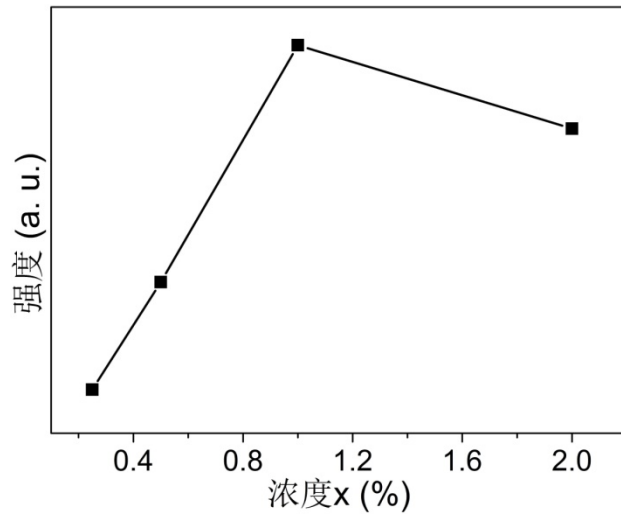


图3

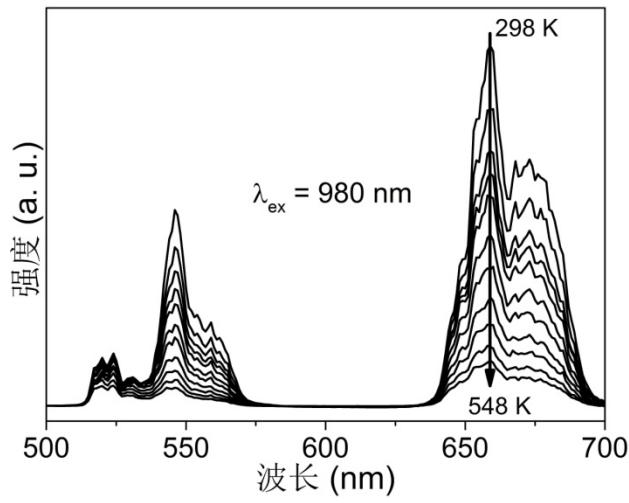


图4

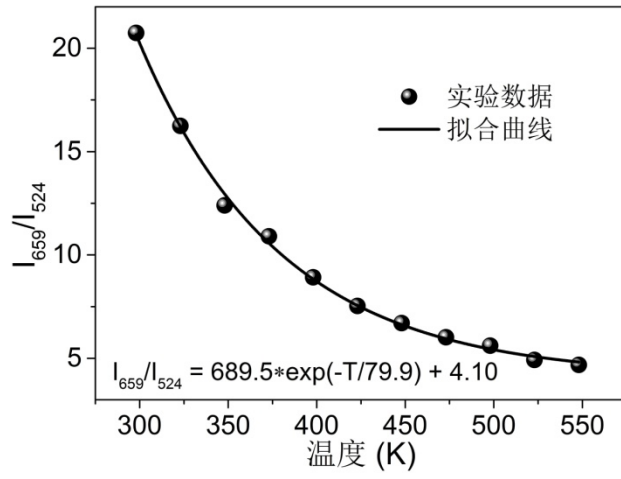


图5

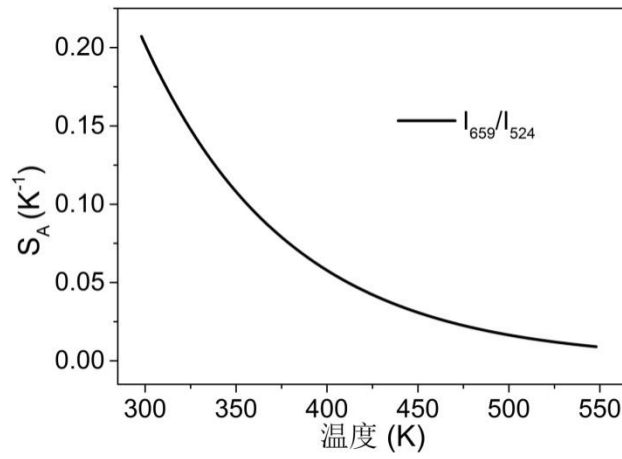


图6

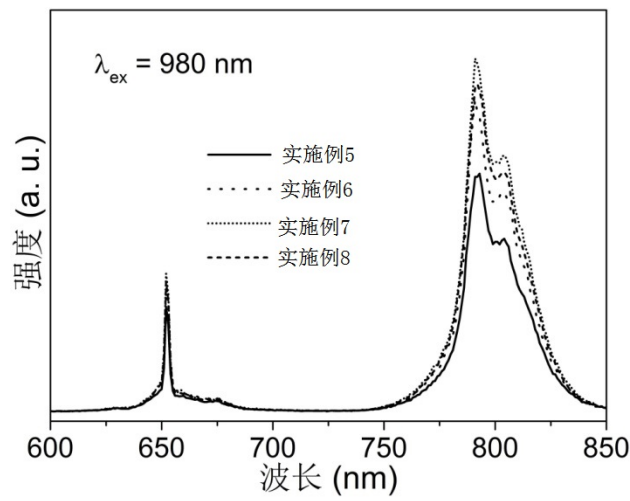


图7

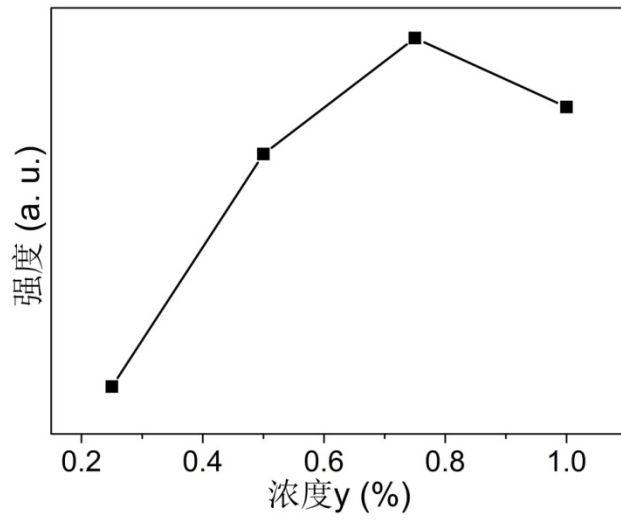


图8

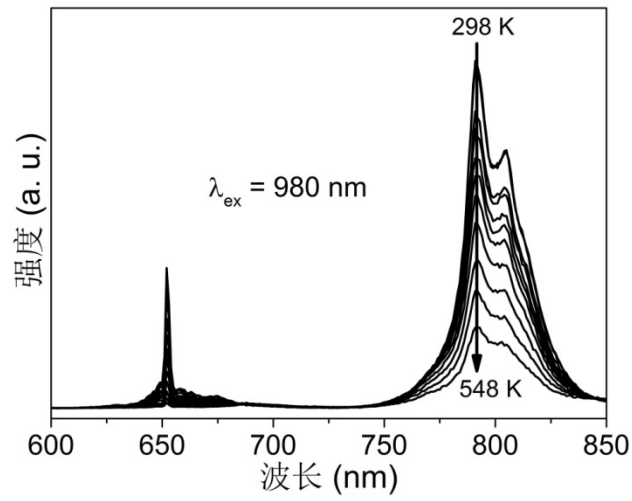


图9

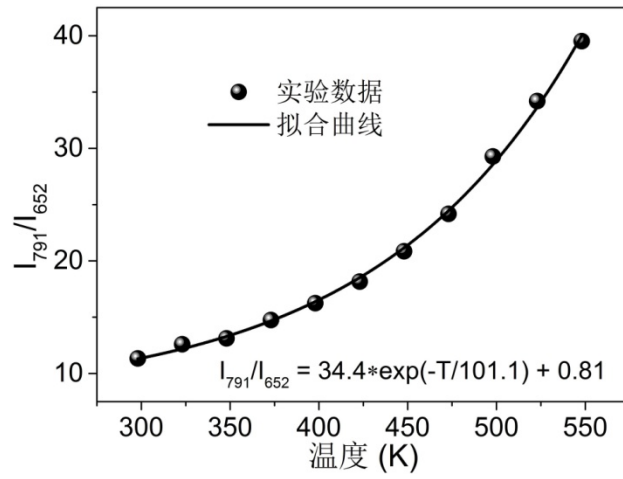


图10

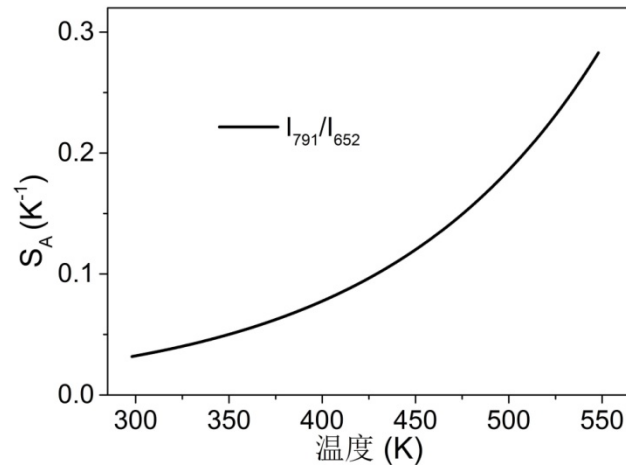


图11

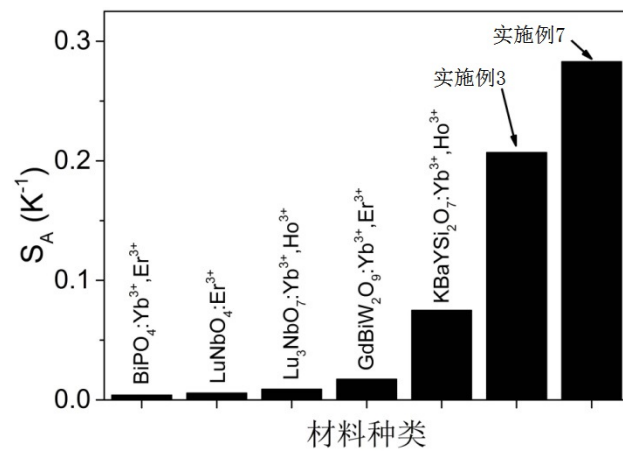


图12

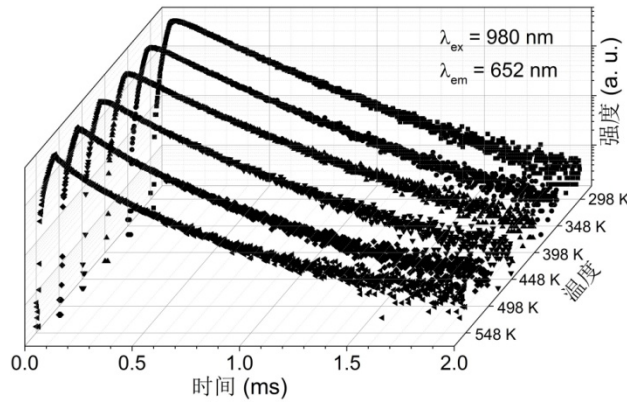


图13

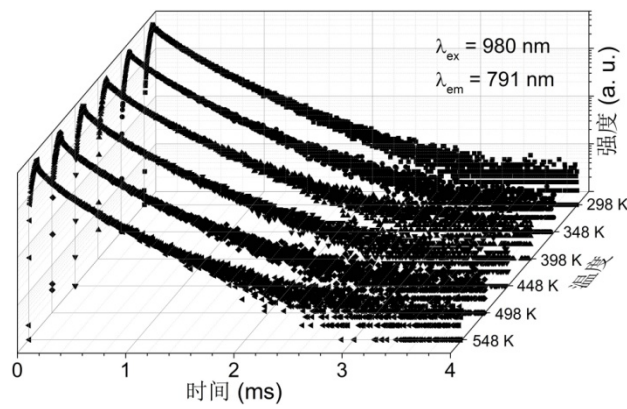


图14

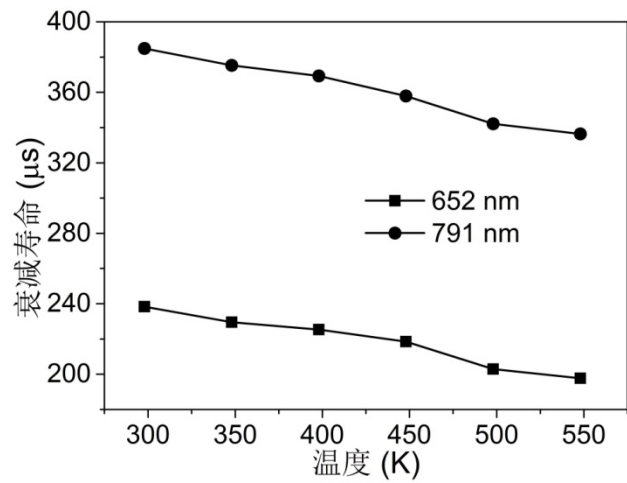


图15

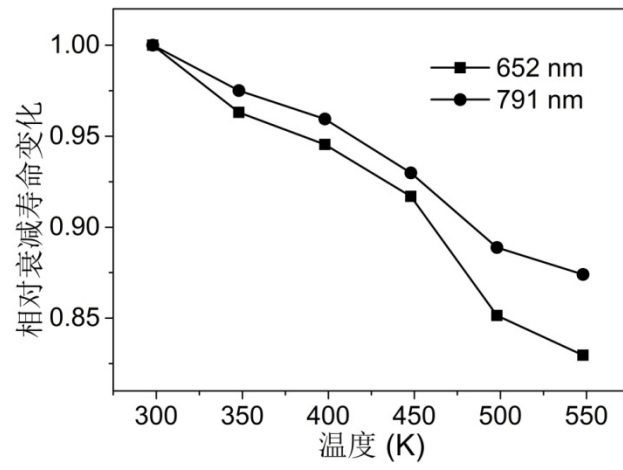


图16