



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103194232 A

(43) 申请公布日 2013. 07. 10

(21) 申请号 201310098279. 7

(22) 申请日 2013. 03. 26

(71) 申请人 上海师范大学

地址 200234 上海市徐汇区桂林路 100 号

(72) 发明人 余锡宾 刘浦俊 李晓晴 尧志凌  
刘洁

(74) 专利代理机构 上海伯瑞杰知识产权代理有  
限公司 31227

代理人 吴瑾瑜

(51) Int. Cl.

C09K 11/80 (2006. 01)

H01L 31/055 (2006. 01)

H01L 31/0232 (2006. 01)

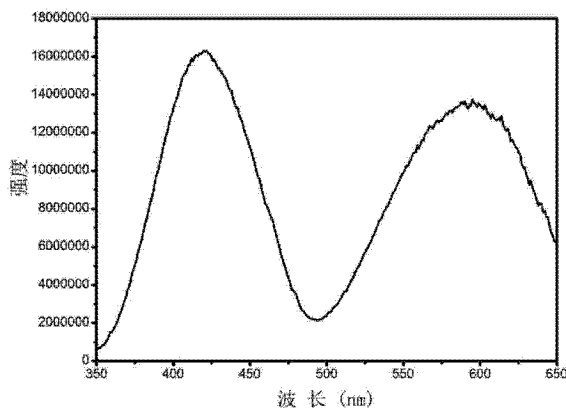
权利要求书1页 说明书4页 附图3页

(54) 发明名称

一种宽带紫外 - 可见光激发的近红外荧光发射材料及其制备方法和应用

(57) 摘要

本发明属于发光材料技术领域, 特别涉及一种宽带紫外 - 可见光激发的近红外荧光发射材料及其制备方法和应用, 制备方法为, 将  $Y^{3+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Bi^{3+}$ 、 $La^{3+}$ 、 $Yb^{3+}$  的氧化物及  $H_3BO_3$  和 Cr 盐按照化学式  $Y_{1-x-z}M_zAl_{3-y}(BO_3)_4:Cr_x^{3+}, Yb_y^{3+}$  中的各元素的组成比进行混合, 其中 M 为  $Bi^{3+}$  和  $La^{3+}$  中的一种或两种,  $0 < x \leq 0.2$ ,  $0 < y \leq 0.2$ ,  $0 \leq z \leq 0.2$ ; 在混合物中加入无水乙醇并研磨、烘干; 将混合粉末升温至  $1000^\circ C - 1400^\circ C$ , 烧结 3-8 小时。该荧光材料的激发波长为 350nm-650nm 间, 能很好地利用太阳光能, 是一种理想的硅太阳能电池增效用的近红外转换材料。



1. 一种宽带紫外-可见光激发的近红外荧光发射材料,其特征在于:该荧光发射材料的化学式为  $Y_{1-y-z}M_zAl_{3-x}(BO_3)_4:Cr^{3+}_x, Yb^{3+}_y$ , 其中 M 为  $Bi^{3+}$  和  $La^{3+}$  中的一种或两种,  $0 < x \leq 0.2, 0 < y \leq 0.2, 0 \leq z \leq 0.2$ 。

2. 一种如权利要求 1 所述的宽带紫外-可见光激发的近红外荧光发射材料,其特征在于:所述  $Bi^{3+}$  和  $La^{3+}$  的混合比例为任意比例。

3. 一种如权利要求 1 或 2 所述的宽带紫外-可见光激发的近红外荧光发射材料的制备方法,其步骤包括:将  $Y^{3+}$ 、 $Al^{3+}$ 、 $Bi^{3+}$ 、 $La^{3+}$ 、 $Yb^{3+}$  的氧化物及  $H_3BO_3$  和 Cr 盐按照化学式  $Y_{1-y-z}M_zAl_{3-x}(BO_3)_4:Cr^{3+}_x, Yb^{3+}_y$  中的各元素的组成比进行混合,在混合物中加入无水乙醇并研磨、烘干;将烘干后的混合粉末升温至  $1000^\circ C - 1400^\circ C$ , 烧结 3-8 小时。

4. 根据权利要求 3 所述的宽带紫外-可见光激发的近红外荧光发射材料的制备方法,其特征在于,所述混合物与无水乙醇的重量比为 1-3:1。

5. 根据权利要求 3 所述的宽带紫外-可见光激发的近红外荧光发射材料的制备方法,其特征在于,所述混合粉末的升温速度为  $1-4^\circ C / 分钟$ 。

6. 根据权利要求 3 所述的宽带紫外-可见光激发的近红外荧光发射材料的制备方法,其特征在于,所述烘干温度为  $60^\circ C - 100^\circ C$ 。

7. 根据权利要求 3 所述的宽带紫外-可见光激发的近红外荧光发射材料的制备方法,其特征在于,所述 Cr 盐为可溶性 Cr 盐。

8. 根据权利要求 3 或 7 所述的宽带紫外-可见光激发的近红外荧光发射材料的制备方法,其特征在于,所述 Cr 盐  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ 。

9. 权利要求 1 所述的宽带紫外-可见光激发的近红外荧光发射材料在硅太阳能电池增效中的应用。

## 一种宽带紫外-可见光激发的近红外荧光发射材料及其制备方法和应用

### 技术领域

[0001] 本发明属于发光材料技术领域,特别涉及种宽带紫外-可见光激发的近红外荧光发射材料及其制备方法和该材料在硅太阳能电池增效中的应用。

### 背景技术

[0002] 太阳能电池是一种重要的可再生资源,绿色、环保,可实现零污染排放,有着广阔的应用前景,在不远的将来会占据世界能源消费的重要席位,不但要替代部分常规能源,而且将成为世界能源供体的主体。但目前来说,相对于火力发电、水力发电等传统发电形式而言,太阳能电池发电成本高很多,所以电价居高不下,这严重阻碍了太阳能电池的大规模并网发电。要解决电池发电成本问题,提高太阳能电池发电效率是最重要的途径之一。

[0003] 目前大部分的商品太阳电池为晶硅太阳能电池,商业化的电池效率是 15%~17%,理论上限为 30%。有报道显示,通过近红外光转换材料进行的光转换,太阳能电池的理论上限可以从 30% 提高到 38.6%。近年来,关于近红外光转换材料的研究成为学者的研究热点,但合成的近红外转化材料的可转换光的窗口较窄,比如,传统的近红外发光荧光粉  $\text{YVO}_4:\text{Yb}^{3+}$ , 尽管其红外发光强度高,但其激发光波长只覆盖了太阳光分布较少的紫外光区(250~350nm),又如  $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$ , 其激发波长范围为 400~500nm,只覆盖了太阳光可见光区的小部分。这些现有的近红外光转换材料存在的局限性,导致其不能较高的利用太阳光,限制了太阳能电池效率的提升。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的是提供一种超宽带紫外-可见光激发的近红外发射荧光材料,该荧光材料的激发波长为 350-650nm,其近红外发光强度高,而且该荧光材料安全无毒、化学稳定好、易于长期保存、荧光性能稳定。

[0005] 本发明的另一个目的是提供一种超宽带紫外-可见光激发的近红外发射荧光材料的制备方法,该方法工艺简单易操作、原料价廉易得、绿色环保,适合工业化生产。

[0006] 本发明的目的可以通过以下技术方案来实现:

[0007] 一种宽带紫外-可见光激发的近红外荧光发射材料,其特征在于:该荧光发射材料的化学式为  $\text{Y}_{1-y-z}\text{M}_z\text{Al}_{3-x}(\text{BO}_3)_4:\text{Cr}^{3+}_x, \text{Yb}^{3+}_y$ , 其中 M 为  $\text{Bi}^{3+}$  和  $\text{La}^{3+}$  中的一种或两种,  $0 < x \leq 0.2, 0 < y \leq 0.2, 0 \leq z \leq 0.2$ 。

[0008] 所述  $\text{Bi}^{3+}$  和  $\text{La}^{3+}$  的混合比例为任意比例。

[0009] 一种上述宽带紫外-可见光激发的近红外荧光发射材料的制备方法,其步骤包括:将  $\text{Y}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Bi}^{3+}, \text{La}^{3+}, \text{Yb}^{3+}$  的氧化物及  $\text{H}_3\text{BO}_3$  和 Cr 盐按照化学式  $\text{Y}_{1-y-z}\text{M}_z\text{Al}_{3-x}(\text{BO}_3)_4:\text{Cr}^{3+}_x, \text{Yb}^{3+}_y$  的各元素的组成比进行混合,在混合物中加入无水乙醇并研磨、烘干;将烘干后的混合粉末升温至 1000℃-1400℃,烧结 3-8 小时。

[0010] 所述混合物与无水乙醇的重量比为 1-3:1。优选的,所述混合物与无水乙醇的重量

比为 2:1。

[0011] 所述混合粉末的升温速度为 1-4°C / 分钟。优选的,该混合粉末的升温速度为 2°C / 分钟。

[0012] 所述烘干温度为 60°C -100°C。优选的,烘干温度为 80°C。

[0013] 所述 Cr 盐为可溶性 Cr 盐。优选的,所述 Cr 盐为  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ 。

[0014] 上述宽带紫外-可见光激发的近红外荧光发射材料在硅太阳能电池增效中的应用。

[0015] 在本发明提供的超宽带紫外-可见光激发的近红外发射荧光材料,以  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  作为基质, $\text{Cr}^{3+}$  取代氧化铝的格位, $\text{Yb}^{3+}$  取代氧化钇的格位, $\text{Cr}^{3+}$  作为可见光的发光中心, $\text{Yb}^{3+}$  作为近红外光的发光中心。在制备过程中,适量的加入铋、镧离子中的一种或两种,可以掺杂入氧化钇的格位中,能增加  $\text{Cr}^{3+}$  在可见光区的吸收,进而敏化  $\text{Yb}^{3+}$  的近红外发光强度。

[0016] 与现有技术相比,本发明的有益效果在于:

[0017] 1) 所述超宽带紫外-可见光激发的近红外发射荧光材料的激发波长在 350nm ~ 650nm,红外光区的发射主峰为 900 ~ 1100nm 的宽带发射,该荧光材料的激发波长比较宽泛,能很好地利用太阳光,而且荧光强度值比较高,是一种理想的硅太阳能电池增效用的近红外转换材料;

[0018] 2) 本制备方法采用高温固相法,具有安全无毒、化学性质稳定、易于长期保存、荧光性能稳定;

[0019] 3) 本发明的制备工艺简单易操作、原料价廉易得、绿色环保、产率高,适合工业化生产。

#### 附图说明

[0020] 图 1 为本实施例 1、2、3、4、5、6 中所制备的荧光材料在 420nm 激发下得到荧光发射光谱图。

[0021] 图 2 是本实施例 7、8、9 中所制备的荧光材料在 420nm 激发下得到荧光发射光谱图。

[0022] 图 3 是为实施例 1、2、3、6、8、9 中所制得的荧光材料的 X 射线衍射图及  $\text{YAl}_3(\text{BO}_3)_4$  标准卡片 JCPDS No. 72-1978。

[0023] 图 4 是实施例 4 中所制备得到的荧光材料的荧光吸收光谱图。

[0024] 图 5 是实施例 4 中所制备的荧光材料在不同波长激发下的荧光发射光谱图。

#### 具体实施方式

[0025] 下面结合实施例,对本发明作进一步说明:

[0026] 实施例 1

[0027] 称取 0.5645g (2.5mmol)  $\text{Y}_2\text{O}_3$ , 0.7112g (6.975mmol)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1.4839g (24mmol)  $\text{H}_3\text{BO}_3$  和 0.1401g (1.05mmol)  $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  放在通风橱中并混合,加入混合物总重量的 50% 的无水乙醇,研磨混匀;在鼓风干燥箱中,80°C 条件下烘干;将烘干后的混合物粉末收集入刚玉坩埚,放入马弗炉中,以 2°C /min 的升温速度加热至 1200°C,烧结 5 小时后冷却至室温,稍加研磨即可。(对比实施例)

[0028] 将本实施例中所制备的荧光材料在 420nm 激发下得到荧光发射光谱图,具体见图 1 中的(a) 光谱,由图 1 可见,本实施例无红外发射,产物的荧光强度为(任意单位):0。

[0029] 实施例 2

[0030] 称取 0.5589g (2.475mmol)  $Y_2O_3$ , 0.7112g (6.975mmol)  $Al_2O_3$ , 1.4839g (24mmol)  $H_3BO_3$ 、0.1401g (1.05mmol)  $Cr(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  和 0.0099g (0.025mmol)  $Yb_2O_3$  放在通风橱中并混合,加入混合物总重量的 50% 的无水乙醇,研磨混匀;在鼓风干燥箱中,80℃ 条件下烘干;将烘干后的混合物粉末收集入刚玉坩埚,放入马弗炉中,以 2℃ /min 的升温速度加热至 1200° C,烧结 5 小时后冷却至室温,稍加研磨即得目标产物。

[0031] 将本实施例中所制备的荧光材料在 420nm 激发下得到荧光发射光谱图,具体见图 1 中的(b) 光谱,由图 1 可见,红外发射主峰波长 :983nm,目标产物的荧光强度(任意单位): 1069236。

[0032] 实施例 3

[0033] 将实施例 2 中的  $Y_2O_3$  的加入量变为 0.5476g (2.425mmol),  $Yb_2O_3$  的加入量变为 0.0296g (0.075mmol),其他条件均不变,得到目标产物。

[0034] 将本实施例中所制备的荧光材料在 420nm 激发下得到荧光发射光谱图,具体见图 1 中的(d) 光谱,由图 1 可见,红外发射主峰波长 :983nm,目标产物的荧光强度(任意单位): 1832976。

[0035] 实施例 4

[0036] 将实施例 2 中的  $Y_2O_3$  的加入量变为 0.5250g (2.325mmol),  $Yb_2O_3$  的加入量变为 0.0690g (0.175mmol),其他条件均不变,得到目标产物。

[0037] 将本实施例中所制备的荧光材料在 420nm 激发下得到荧光发射光谱图,具体见图 1 中的(f) 光谱,由图 1 可见,红外发射主峰波长 :983nm,目标产物的荧光强度(任意单位): 3538700。

[0038] 图 4 为本实施例中所制备得到的荧光材料的荧光吸收光谱图,从图中可看出,该荧光材料激发波长在 350nm-650nm 之间都有很强的荧光强度。

[0039] 图 5 为本实施例中所制备的荧光材料在不同波长激发下的荧光发射光谱图,其中 a、b、c、d、e 五根光谱所对应的激发波长依次为 370nm、530nm、620nm、580nm、420nm,从图中可见,红外发射范围为 800 ~ 1100nm,发射主峰为 983nm,在 370-620nm 间都有较强的荧光强度。

[0040] 实施例 5

[0041] 将实施例 2 中的  $Y_2O_3$  的加入量变为 0.4911g (2.175mmol),  $Yb_2O_3$  的加入量变为 0.1271g (0.325mmol),其他条件均不变,得到目标产物。

[0042] 将本实施例中所制备的荧光材料在 420nm 激发下得到荧光发射光谱图,具体见图 1 中的(e) 光谱,由图 1 可见,红外发射主峰波长 :983nm,目标产物的荧光强度(任意单位): 3103430。

[0043] 实施例 6

[0044] 将实施例 2 中的  $Y_2O_3$  的加入量变为 0.4798g (2.125mmol),  $Yb_2O_3$  的加入量变为 0.1478g (0.375mmol),其他条件均不变,得到目标产物。

[0045] 将本实施例中所制备的荧光材料在 420nm 激发下得到荧光发射光谱图,具体见图

1 中的(c) 光谱,由图 1 可见,红外发射主峰波长 :983nm,目标产物的荧光强度(任意单位): 1485450。

[0046] 实施例 7

[0047] 将实施例 2 中的  $Y_2O_3$  的加入量变为 0.5137g (2.275mmol),  $Yb_2O_3$  的加入量变为 0.0877g (0.225mmol),其他条件均不变,得到目标产物。

[0048] 将本实施例中所制备的荧光材料在 420nm 激发下得到荧光发射光谱图,具体见图 2 中的(g) 光谱,由图 2 可见,红外发射主峰波长 :983nm,目标产物的荧光强度(任意单位): 987300。

[0049] 实施例 8

[0050] 将实施例 2 中的  $Y_2O_3$  的加入量变为 0.4855g (2.15mmol),  $Yb_2O_3$  的加入量变为 0.0877g (0.225mmol),再加入了 0.0582 (0.125mmol)的  $Bi_2O_3$ ,其他条件均不变,得到目标产物。

[0051] 将本实施例中所制备的荧光材料在 420nm 激发下得到荧光发射光谱图,具体见图 2 中的(i) 光谱,由图 2 可见,红外发射主峰波长 :983nm,目标产物的荧光强度(任意单位): 1989532。

[0052] 实施例 9

[0053] 将实施例 2 中的  $Y_2O_3$  的加入量变为 0.4855g (2.15mmol),  $Yb_2O_3$  的加入量变为 0.0877g (0.225mmol),再加入了 0.0407 (0.125mmol)的  $La_2O_3$ ,其他条件均不变,得到目标产物。

[0054] 将本实施例中所制备的荧光材料在 420nm 激发下得到荧光发射光谱图,具体见图 2 中的(h) 光谱,由图 2 可见,红外发射主峰波长 :983nm,目标产物的荧光强度(任意单位): 1586910。

[0055] 图 3 为实施例 1、2、3、6、8、9 所制得的荧光材料的 X 射线衍射图及  $YAl_3(BO_3)_4$  标准卡片 JCPDS No. 72-1978,图中实施例 1、2、3、6、8、9 分别对应为 a、b、c、d、e、f 图谱。

[0056] 以上所述为本发明的较佳实施例而已,但本发明不应该局限于该实施例所公开的内容。所以凡是不脱离本发明所公开的精神下完成的等效或修改,都落入本发明保护的范

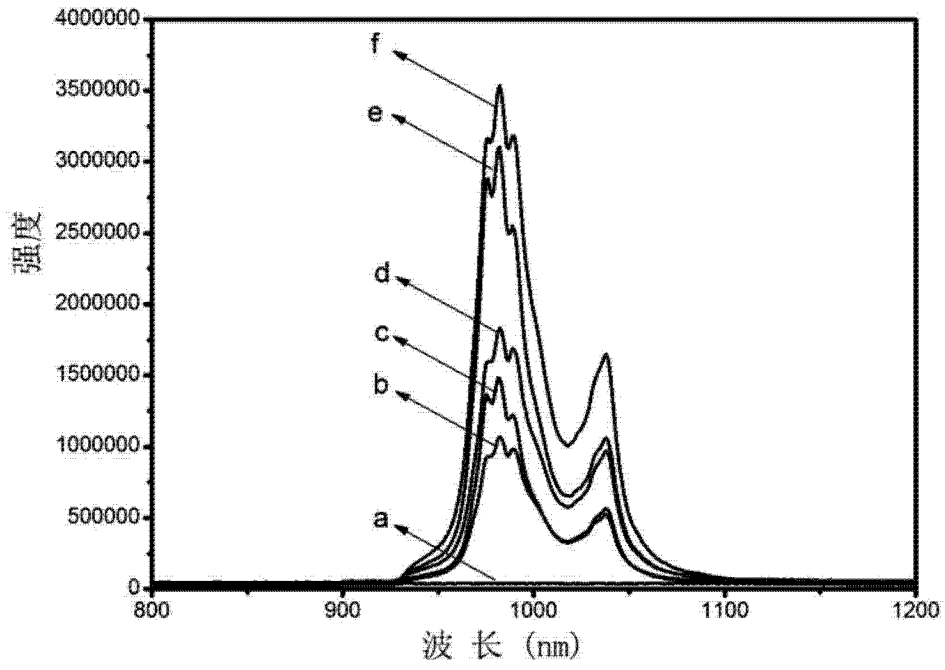


图 1

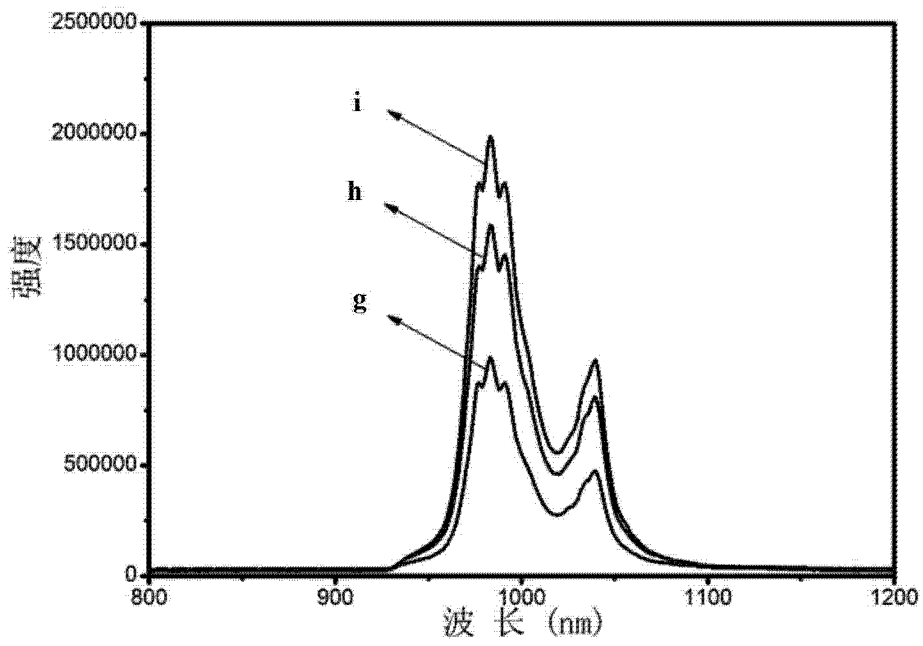


图 2

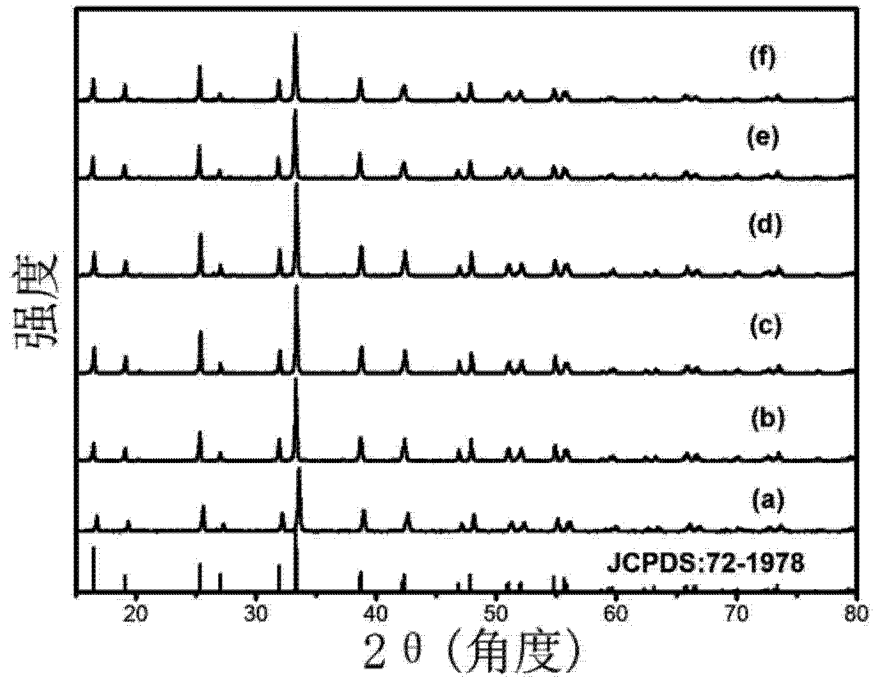


图 3

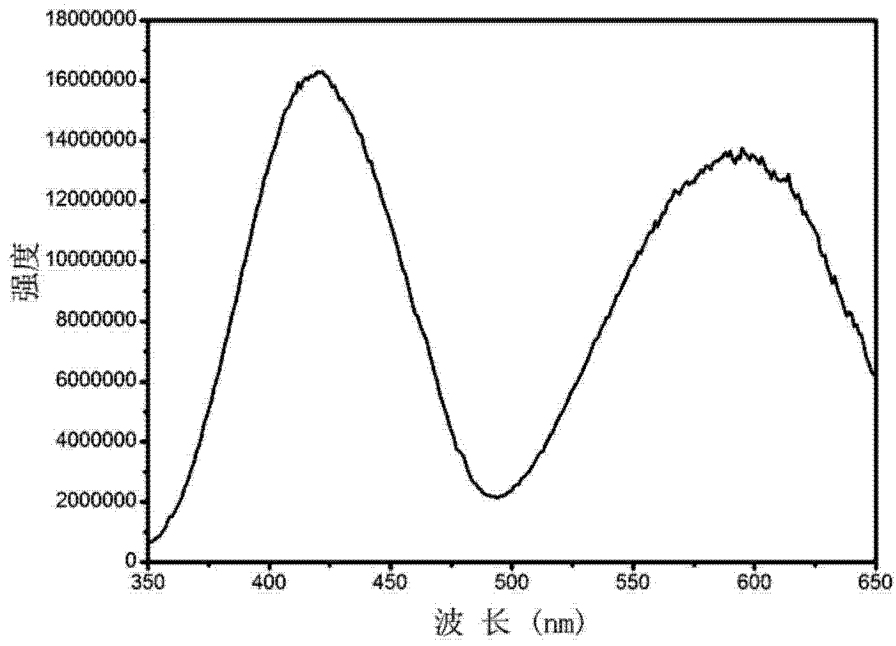


图 4



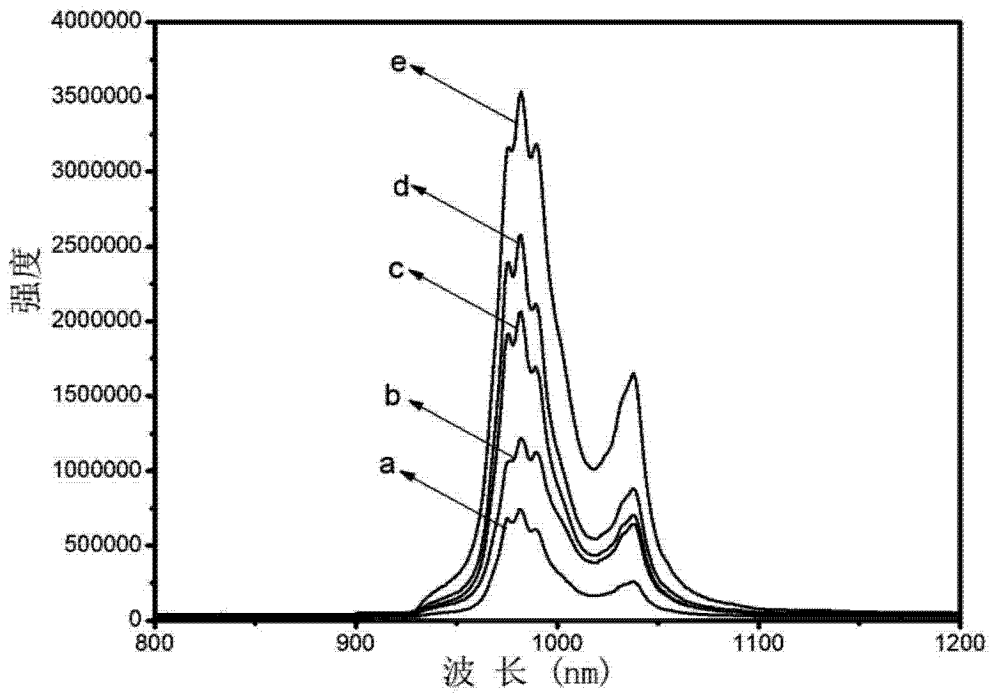


图 5