[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09K 11/85 (2006.01)

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200610106026.X

[43] 公开日 2006 年 12 月 20 日

[11] 公开号 CN 1880406A

[22] 申请日 2006.6.2
[21] 申请号 200610106026.X
[30] 优先权
[32] 2005.6.3 [33] US [31] 60/687646
[71] 申请人 纳幕尔杜邦公司
地址 美国特拉华州威尔明顿
[72] 发明人 C·池 D·A·格林
K·R·米克斯卡
L·A·西尔弗曼
[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司
代理人 刘维升 段晓玲

权利要求书 1 页 说明书 12 页 附图 13 页

[54] 发明名称

制备掺杂稀土的氟化物纳米粒子的方法

[57] 摘要

本发明涉及一种方法，该方法包括将氟化物水溶液与基质多价金属盐水溶液和盐溶液合并，形成反应混合物，产生不溶于水的掺杂稀土的氟化物纳米粒子。

1、一种方法，该方法包括将至少 0.1 当量浓度的氟化物水溶液与至少 0.1 当量浓度的基质多价金属盐水溶液和包含稀土金属阳离子掺杂剂的盐水溶液合并，形成反应混合物，由此形成水不溶的掺杂稀土的多价金属氟化物纳米粒子沉淀物，其中，氟化物选自碱金属氟化物、氟化铵、氟化氢或其混合物，基质多价金属盐包括基质多价金属阳离子和阴离子，稀土掺杂剂的用量为基质多价金属阳离子摩尔浓度的 0.1-25mol%，该掺杂稀土的多价金属氟化物特征在于水溶性小于 0.1g/100g 水。

2、根据权利要求 1 所述的方法，其中，多价阳离子选自 Ca^{+2}、Mg^{+2}、Sr^{+2}、Y^{+3}、La^{+3}、Ac^{+3}、Cr^{+3}、Mo^{+3}、Ir^{+3}、Cu^{+2}、Ga^{+3}、Pb^{+2} 、Ce^{+3}、Nd^{+3}、Eu^{+3}、Er^{+3}、Yb^{+3} 和 Lu^{+3}。

3、根据权利要求 2 所述的方法，其中，基质多价金属阳离子是 Ca^{+2} 或 La^{+3}。

4、根据权利要求 1 所述的方法，其中，氟化物水溶液是氟化铵水溶液。

5、根据权利要求 1 所述的方法，其中，基质多价金属阳离子盐的浓度是约 0.8 当量浓度。

6、根据权利要求 1 所述的方法，还包括间歇方法，其中在容器中形成反应混合物。

7、根据权利要求 1 所述的方法，还包括连续方法，其中通过反应物流连续进料在混合室中形成反应混合物。

8、根据权利要求 1 所述的方法，还包括在水中稀释和超声波搅拌。

制备掺杂稀土的氟化物纳米粒子的方法

技术领域

本发明提供一种制备掺杂稀土基质多价金属氟化物纳米粒子的含水方法。该方法包括合并可溶性盐的水溶液从而形成不溶的掺杂稀土基质多价金属氟化物。

背景技术

下面几篇参考文献描述了控制氟化物纳米粒子粒度的方法。Bender 等人在 Chem.Mater.2000,12,1969-1076 中公开了一种通过反相微乳化技术制备掺杂 Nd 的 BaF_2 纳米粒子的方法。Bender 明确表示盐的水溶液例如 0.06M Ba^{+2} 产生小于 100nm 的颗粒，而约 0.3M Ba^{+2} 的浓度产生大于 100nm 的颗粒。公开了发光粒子。Bender 公开了掺杂 Nd 的 BaF_2 纳米粒子点阵参数的减少。

Wang 等人在 Solid State Communications 133(2005),775-779 中公开了一种在乙醇中制备 15-20nm 掺杂 Eu 的 CaF_2 粒子的方法。Wang 明确教导不使用含水反应介质。

Wu 等人在 Mat.Res.Soc.Symp.Proc.286,27-32(1993)中公开了通过气相冷凝法制造的 CaF_2 粒子，其特征为平均粒度 16 nm，而用同样方法制备的 $Ca_{0.75}La_{0.25}F_{2.25}$ 粒子其特征为平均直径 11 nm。

Stouwdam 等人在 Nano Lett.2(7)(2002),733-737 中公开了在混合了表面活性剂以控制粒子大小的乙醇/水溶液中合成掺杂稀土的 LaF_3。制备的产物混合了表面活性剂。制得 5-10nm 的粒子。

Haubold 等人在 US 2003/0032192 中公开了在 200-250℃温度范围内使用有机溶液制备的大量掺杂的氟化物组合物。公开了 30 nm 的粒子。所用的有机溶剂分解并作为控制粒度的表面活性剂。

Knowles-van Cappellen 等人在 Geochim.Cosmochim,Acta 61(9)1871-1877(1997)中公开了通过在水溶液中混合等体积的 0.1M $Ca(NO_3)_2$ 和 0.2M NaF 制备 214±21 nm 粒子。Knowles-van Cappellen 没有记载掺杂粒子。

参考文献教导了粒度约 2-500nm 的掺杂和未掺杂的多价氟化物的制备方

法。上述教导限制在非水溶液反应介质，或至少水/乙醇。上述方法教导了多种控制生成粒度的方法。例如，Bender 教导较高的反应物浓度导致较大的粒子。其他参考文献表明稀土掺杂剂的存在减少了粒度。其他参考文献，如前所述的 Stouwdam 和如前所述的 Haubold 使用表面活性剂控制粒度。

本发明提供了在制备稀土掺杂的多价金属氟化物纳米颗粒技术中的突破。优选在室温下，通过合并水溶性盐溶液实施该发明，并用惯用的方法包括絮凝、过滤和离心分离分离该产物。根据本发明制备的稀土掺杂粒子显示发光，使得它们在许多领域中有多种用途，而小粒度减少光散射和混浊。应用包括在形成固态激光器中的使用、光学放大器的制备、检测器、涂层、油漆及其他表面处理的应用。

发明内容

发明简述

本发明涉及一种方法，该方法包括将至少 0.1 当量浓度（normal）的氟化物水溶液与至少 0.1 当量浓度的基质多价金属盐水溶液和包含稀土金属阳离子掺杂剂的盐水溶液合并，形成反应混合物，由此形成水不溶的稀土掺杂多价金属氟化物纳米粒子沉淀物，其中，氟化物选自碱金属氟化物、氟化铵、氟化氢或其混合物，基质多价金属盐包括基质多价金属阳离子和阴离子，稀土掺杂剂的用量为基质多价金属阳离子摩尔浓度的 0.1-25mol%，该稀土掺杂多价金属氟化物的特征为水溶性小于 0.1g/100g 水。

附图简述

图 1 是比较实施例 15 中制备的未掺杂的 CaF_2 粒子的光学显微图。

图 2 是比较实施例 16 中制备的未掺杂的 CaF_2 粒子的透射式电子显微图。

图 3 描述了比较实施例 16 和实施例 1-3 的 X 射线衍射数据。

图 4 是实施例 3 中制备的 Er 掺杂的 CaF_2 粒子的透射式电子显微图。

图 5 是实施例 4 中制备的 Er/Yb 掺杂的 CaF_2 粒子的透射式电子显微图。

图 6 比较了比较实施例 17 和实施例 5-8 中制备的粒子的粒度分布。

图 7 比较了实施例 5-8 中制备的粒子的发光光谱。

图 8 比较了实施例 5 中制备的粒子和实施例 9 中制备的粒子的粒度分布。

图 9 将实施例 5 中制备的粒子和实施例 9 中制备的粒子的发光光谱进行对比。

图 10 是实施例 10 中制备的 Er/Yb 掺杂的 LaF_3 粒子的透射式电子显微图。

图 11 是实施例 11 中制备的 Er/Yb 掺杂的 LaF_3 粒子的发光光谱。

图 12 是实施例 11 中制备的粒子的透射式电子显微图。

图 13 是实施例 13 的连续方法的流程图。

图 14 实施例 13 中制备的样品的粒度分布结果。

图 15 实施例 13 中制备的样品的发光光谱。

发明详述

为了本发明的目的，术语“纳米粒子”将被理解为指的是指粒子总体，其中至少数字基数的 50%(表示为“d50”)的粒子的最大尺寸小于 500 nm。在本文优选实施方案中，d50 小于 100 nm。

体现起始成份任何给定浓度的 d50 实际值取决于反应特性。在固定浓度水平时影响 d50 值的因素是：反应物的化学特性、掺杂剂的存在和浓度，和基质多价金属氟化物盐的溶解度。因此，在本发明实践中，需要对特定的起始材料的浓度做一些小的调整，以在给定的掺杂剂水平上对于给定基质多价金属氟化物能够得到希望的粒度。

取决于纳米粒子的预期特定用途，需要不同程度的精度来确定 d50。在许多实施方案中，仅仅需要确定 d50 值的上限，只要该上限低于某些预先确定的最大值，不需要进一步的精度。例如，光散射法例如光子相关光谱学，不能从颗粒聚集中分辨实际粒度，因此为大的团聚块提供相当大的重量，从而使产生的 d50 值在高端显示错误。如果预先确定的 d50 最大值是 200 nm，光散射结果显示的 d50 小于 200nm，这将足以确定处理中的粒子满足该应用的需要，并无需进一步的精度。在其他情况，d50 可经过电子显微图的视觉检查确定。对同样的显微图利用统计图像分析技术可以获得较高精度。

此外为了本发明的目的，术语“基质多价金属阳离子”指形成基质氟化物的阳离子，该基质氟化物即为按照本文所述方法与稀土掺杂剂掺杂所得。“基质多价金属阳离子”在本文方法中作为起始溶液中的可溶解离子而存在。“基质多价金属盐”是指在本文方法中可溶于水的起始盐，阳离子是上述定义的该基质多价金属阳离子。

根据本发明所制备的粒子包括晶体或半晶体基质材料和掺杂剂。该基质材料是基质多价金属氟化物，其特征在于水溶性小于 0.1g/100g 水。掺杂剂是在

该基质材料的晶体结构中占有特定晶格位置的稀土阳离子。

根据本发明的方法，在室温下合并可溶性氟化物、可溶性基质多价金属盐和可溶性稀土盐的水溶液以制备高不溶性稀土掺杂基质多价金属氟化物。水溶液中可溶性氟化物与可溶性基质多价金属盐和可溶性稀土盐的反应速度非常快。由此产生的该稀土掺杂基质多价氟化物盐的低溶解度是该方法效用的关键所在。在本发明的方法中，沉淀速度非常之快，以至于晶体在成核之后几乎没有时间生长。

根据本发明，选自碱金属氟化物、氟化铵、氟化氢或其混合物的氟化物水溶液与基质多价金属盐水溶液和稀土金属盐水溶液混合。基质多价金属盐的基质多价金属阳离子可以是任何来自碱土金属和过渡金属的基质多价金属阳离子。当如此产生的相应基质多价金属氟化物特征为在室温下的水溶性小于0.1g/100g水时，任何上述基质多价金属阳离子均可用于本文方法中。

无机氟化物水溶液的来源很广，譬如，著名的CRC Handbook of Chemistry and Physics，第8版。所列举的溶解度低于0.1g/100g水的或标明“不溶”于水的氟化物均适于按照本发明的方法制备纳米粒子。很多过渡金属氟化物溶于水中，并且许多与水反应，因此不宜利用该方法制备。

用于本发明的合适的基质多价金属阳离子包括但不限于 Ca^{+2}、Mg^{+2}、Sr^{+2}、Y^{+3}、La^{+3}、Ac^{+3}、Cr^{+3}、Mo^{+3}、Ir^{+3}、Cu^{+2}、Ga^{+3}和Pb^{+2} 及稀土 Ce^{+3}、Nd^{+3}、Eu^{+3}、Er^{+3}、Yb^{+3}和Lu^{+3}。优选 Ca^{+2}和La^{+3}。在基质多价金属阳离子是稀土的情况下，本发明的方法提供了掺杂第二种稀土的稀土氟化物纳米粒子。根据本发明的方法，不管该氟化物的溶解度是多少，任何稀土元素均可用做掺杂剂。因此，根据本发明的方法，Ce、Nd、Eu、Er、Yb 和 Lu 的稀土氟化物都适宜用做基质材料，同时所有的稀土都适宜用做掺杂剂。然而，基质阳离子和掺杂剂不能是相同的元素。

术语“稀土”是指周期表中镧系的元素，即 La、Ce、Pr、Nd、Pm、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb和Lu。

在本文的优选实施方案中，使用Ca^{+2}和La^{+3}盐导致粒子特征为 d50<100 nm。

如本发明的另外实施方案，可溶性基质多价金属阳离子联合用于本文方法中以制备两个基质多价氟化物的稀土掺杂固态溶液。

优选的用于可溶性基质多价金属盐的阴离子为氯化物、硝酸盐、硫酸盐、

氢氧化物、乙酸盐、碳酸盐、磷酸盐、溴化物及其水合物。优选的可溶于水的氟化物为 NaF、KF 或 NH_4F，和基质多价金属阳离子为以 $CaCl_2$、$Ca(NO_3)_2$ 或 $CaSO_4$ 形式的 Ca^{+2}。根据本发明，基质多价金属盐的浓度至少为 0.1 当量浓度，优选 0.8 当量浓度。可溶性氟化物盐的浓度至少为 0.1 当量浓度，优选与基质多价金属盐的浓度相近，最优选 0.8 当量浓度。添加到反应混合物中的稀土阳离子的绝对量不超过存在的基质多价金属阳离子的 25mol%。

在本发明的实践中观察到，稀土掺杂剂的浓度增加，将使按照本发明所产生的粒子粒度减少。

在本发明的实践中还观察到，碱金属氟化物与某些基质多价金属阳离子联合使用将产生掺杂氟化物混合物。在实施例 12 中，NH_4F 与 $MgCl_2$ 和 $TbCl_3$ 联合使用，产生 Tb 掺杂的 $NaMgF_3$ 和 Tb 掺杂的 MgF_2 的混合物。这个问题可以通过在本文的方法中用 NH_4^+ 代替碱金属来补救。由于上述原因，如果存在任何有关不希望的含碱金属污染物污染纯的氟化物的问题，优选 NH_4F 为起始物料。在本文最优选实施方案中，NH_4F 与 $CaCl_2$、$ErCl_3$ 和 $YbCl_3$ 联合使用，最终产品是纯的 Er 和 Yb 掺杂的 CaF_2。

本发明的方法还用于制备非掺杂的纳米等级的氟化物盐。例如，本发明的方法可以用于制备非掺杂的 CaF_2 纳米粒子。

可溶性盐起始材料仅仅需要的是可溶解得足以形成为了本发明目的所希望的浓度的水溶液。根据本发明的观点，如果所希望浓度的溶液可以由所述的盐形成，该盐则称为可溶于水。

在几分钟内将各种成份合并在一起，然后在搅拌的同时反应约 30 分钟。反应混合物的 pH 值优选保持接近中性，但 pH 值范围约 1-11 是可以接受的。反应后，可经过离心分离和清液层滗析方便地分离产物。然后，如此产生的分离的“湿滤饼”通过与液体混合并用超声波搅拌该混合物 5-30 分钟可在水中（或经过溶剂交换工艺处理后的有机溶剂）再分散。然后，该分散粒子非常适合用在涂层及类似物中。根据本领域的教导，为了在非极性溶剂中分散，可能需要将产生的粒子与表面活性剂结合。

其他的适合分离沉淀的方法包括离子交换作用、透渗析和电渗析，基本上除去了在该方法中产生的所有的盐。分离和浓缩样品的其他方法包括水分蒸发、离心分离、超滤作用、电滗析。优选方法是使用离子交换树脂除去可溶性

盐残余物，然后蒸发浓缩在该方法中产生的溶胶。

该反应可间歇式或连续地进行。在间歇方法中，首先使基质多价金属盐溶液与任何稀土掺杂剂盐混合，然后将产生的反应混合物在容器中与可溶性氟化物盐反应物合并，优选同时搅拌。在连续方法中，将稀土掺杂剂与基质多价金属盐合并作为第一连续进料流，可溶性氟化物溶液作为第二连续进料流。将两个进料流连续同时进料到混合室，在其中它们剧烈混合然后流出到分离阶段，其中形成的沉淀物通过本文所描述的方法分离，或通过任何本领域惯用的将来自其悬浮液的细微沉淀分离的方法。

在本发明方法中制备的纳米粒子，优选经过水洗除去任何残余水溶解的起始材料。一个有效的方法是将其分散在水中，然后离心分离。

在本发明的方法中，优选在与氟化物合并之前，将掺杂剂稀土盐与基质多价金属盐混合。上述混合盐与氟化物的合并可以在几分钟内缓慢地将该混合盐溶液添加到氟化物溶液中，或在小于 1 分钟内将上述溶液快速地合并。该合并可以在容器中进行，或连续进料到混合室中进行。由是否将掺杂剂稀土和基质多价金属混盐溶液加入到氟化物溶液中或将氟化物溶液加入到该混盐溶液中所产生结果之间的任何差异似乎是细微的或微不足道的。参见下述实施例 5 和实施例 9

当受适宜的光激发时，产生的粒子将显示发光。已经发现，当热后处理至约 400℃或 800℃时，某些发光特性可以改变，有时将提高其光度或寿命。

具体实施方式

下面的特定实施例是对本发明的进一步描述，但不限于此。

实施例

在下面的实施例中，NaF 以固体的形式从 J.T.Baker Reagents 获得。$CaCl_2.2H_2O$ 从 EM Sciences 获得。$MgCl_2.6H_2O$ 从 EMD 获得。其他所有试剂从 Aldrich Chemical Company 获得。

在下面实施例中的荧光光谱是在 Jobin Yvon Spex Fluorolog 荧光分光计下测定的。450W Xe 灯用作激发光源。330nm 具有 1200 凹槽/mm 的炫耀光栅用于激发光单色器。500nm 具有 1200 凹槽/mm 的炫耀光栅用于发射光单色器。将干燥粉末样品装入 15mm 长 5mm 直径的石英管。将该粉末压实直到提供平滑的样品表面，并将该管的末端用环氧树脂或者棉塞密封。然后将该样品管装到适宜于夹持这些小型管的标准 Jobin-Yvon 试样夹中。在激发和发射束之间

15°角，从该管的正面测量样品发光。400 nm 低通量滤波器用来阻止在亚阶或高阶发射光单色器中的初级激发束与光谱结果的干涉。激发和发射光谱仪频带宽度是 1nm；光谱步长是 1nm；积分时间是每数据点 0.1 秒。在激发 Xe 灯强度方面的数据是经过修正的。量子效率是基于与一些标准磷光体已知值相比较后计算的。标准磷光体光谱是在与样品光谱同样的条件下收集的。

实施例 1-3

在 250ml 聚碳酸酯烧瓶中，将 0.4M $CaCl_2$ 溶液与 0.4M $ErCl_3$ 溶液混合，每个实施例中的 $CaCl_2$ 溶液和 $ErCl_3$ 溶液的量显示在表 1 中。然后将如此制备的每个所示混合金属氯化物溶液在强烈搅拌下，慢慢添入另一个包含 0.8M NaF 溶液的 250ml 聚碳酸酯烧瓶中，其中包含的 0.8M NaF 溶液的量也显示在表 1 中。该添加过程在 4 分钟内完成，产生的胶态悬浮物搅拌 30 分钟后，用 1500 型 Branson 超声波浴超声波搅拌 20 分钟，通过添加去离子水将 1ml 超声波搅拌分散体稀释到 30ml，用透射电子显微术(TEM)分析所得稀释、分散良好的样品。实施例 3 的粒度在 10 到 40nm 范围之内，如 TEM 所示(图 4)。经过视觉测定，d50 小于 40nm。

表 1

实施例	Er%	0.4M $CaCl_2$ 溶液(ml)	0.4M $ErCl_3$ 溶液(ml)	0.8M NaF 溶液(ml)
1	5%	47.5	2.5	51.25
2	10%	45	5	52.5
3	20%	40	10	55

然后将每个溶胶的剩余物在 7000rpm 下离心分离 30 分钟，清液层移出，在玻璃缸中收集每个湿滤饼，并于氮气吹扫的真空环境下，在 135℃下干燥。然后使用研钵和研杵将样品碾磨成粉末，并用 XRD 分析。结果显示在图 3 中。使用 Scherrer Equation 计算 CaF_2 微晶尺寸(Cullity,B.D.Elements of X-ray Diffraction,Addison-Wesley Publishing Company,INC,1978)。计算结果概括在表 2 中(根据 2θ=47.0°的峰)：

表2

	Er%	CaF_2 微晶尺寸(nm)
比较例2	0	24.0
实施例1	5%	15.1
实施例2	10%	12.5
实施例3	20%	11.2

这些结果表明掺杂 Er 可以减小 CaF_2 晶体颗粒粒度。CaF2 粒子形态也随着掺杂 Er 而改变。

实施例4

在250ml 聚碳酸酯烧瓶中，将42.5ml0.4M $CaCl_2$ 溶液与2.5ml 0.4M $ErCl_3$ 溶液和 5ml0.4M $YbCl_3$ 混合，然后将这样制备的溶液在强烈搅拌下，慢慢添加到另一个250ml 聚碳酸酯烧瓶中，其中包含53.75ml0.8M NaF 溶液。该添加过程在3分钟内完成，将产生的胶态悬浮物搅拌30分钟，然后用 Branson 浴超声波搅拌25分钟，通过添加去离子水将1ml 这样形成的分散体稀释到30ml 并用 TEM 分析。经过视觉测定，d50 小于40nm，如图5所示。

将溶胶的剩余物在 7500rpm 下离心分离 30 分钟。清液层移出。在玻璃缸中收集每个湿滤饼，并于用氮气吹扫的真空环境下在 135℃下干燥。将该干燥的样品放置在空气炉中(Fisher Scientific Isotemp Programmable Furnance Model 497)，将该空气炉加热到 400℃，并在 400℃下将样品保持 2 小时，然后将冷却的样品用研钵和研杵碾磨成粉末。

确定这样制备的粉末于 1540nm 发射的发光寿命。使用具有9赫兹矩形波的975nm 激光二极管脉冲进行激发。波分复用器和两个长通滤波器用来确保除去来自 1540nm 发光信号的任何残留的975nm 泵浦源。铟镓砷化物，光电二极管被用作光检测器。观察发射为二指数，与该方程式相应

$$y = Ae^{\frac{-t}{\tau_1}} + Be^{\frac{-t}{\tau_2}} + c$$

加权平均寿命为0.876ms。

当预加热到400℃的样品进一步在相同的设备中于800℃下加热2小时时，观察到加权平均发光寿命大于15ms。

实施例5-8和实施例17(比较例)

在250ml聚碳酸酯烧瓶中，以表3中所显示的用量将0.3M $CaCl_2$溶液与0.3M $TbCl_3$溶液混合，然后将该混合溶液倒入包含0.6M NaF溶液的500 ml聚碳酸酯烧瓶中，同时剧烈搅拌。在每个实施例中0.3M NaF溶液的用量也显示在表3中。

表3

	Tb%	0.3M$CaCl_2$溶液(ml)	0.3M$TbCl_3$溶液(ml)	0.6MNaF溶液(ml)
比较例17	0	80	0	80
实施例5	2%	98	2	101
实施例6	5%	95	5	102．5
实施例7	10%	90	10	105
实施例8	20%	80	20	110

在30-60秒内将相应的金属氯化物加入到相应的氟化钠溶液中。产生胶态悬浮物每个搅拌2分钟，然后使用Branson浴超声波搅拌30分钟，将溶胶静置2-3小时，然后于7500 rpm离心分离35分钟，清液层移出，然后将每个残留湿滤饼分成两份。

将每个约1.6-4.2g的湿滤饼移至50ml塑料管中之后，加入去离子水以形成最终容积45ml，然后将混合物用微尖端超声波探头(VibraCell,Sonics & Material,Danbury,Connecticut,USA)超声波搅拌3分钟。当用来自UV灯(Ultraviolet Lamp, UVP, UVGL-58)的254 nm紫外线激发时，这样制备的每一个分散体将显示绿色发光，如图7所示。用Zetasizer(Malvern Zetasizer Nano–S)通过动力光散射确定分散体中的粒度分布，其结果显示在表4和图6中。在测量粒度前，用常规的尖端（半英寸）Vibra Cell(R)探针作进一步超声波搅拌分散体2分钟。D10表示按体积计10%的粒子小于显示的粒度；d50表示按体积计50%的粒子小于显示的粒度和d90表示90%的粒子大于显示的粒度。

将湿滤饼剩余部分分别移入到玻璃缸中，并在N_2吹扫真空干燥炉中于100℃下干燥一整夜，将这样干燥的饼研成粉末，用 256nm 紫外线激发测定发光光谱。结果显示在图7中。

实施例9

与实施例5中的原料和方法相同，但是添加顺序有所不同。在该实施例中，将NaF溶液添加到金属氯化物溶液中代替实施例5中的将金属氯化物溶液添加到NaF溶液中，也获得了这样制备的样品的粒度分布和发光光谱，并在表4、图8和图9中显示，用于对比。当用UV灯于254 nm紫外线激发时，本实施例中的分散溶胶也显示绿色荧光，如图9所示。

表4

实施例	d10(nm)	d50(nm)	d90(nm)	平均尺寸(nm)
比较例17	71.7	109.9	203.2	121.2
实施例5	29.3	43.4	74.0	58.2
实施例6	29.1	40.2	58.7	49.7
实施例7	18.6	30.2	57.4	50.4
实施例8	27.5	42.4	87.2	73.2
实施例9	40.3	58.7	98.5	73.2

实施例10

在250ml容器中，将85ml0.2M $LaCl_3$溶液与10ml 0.2M $YbCl_3$和5ml0.2M $ErCl_3$溶液混合，然后将该混合金属氯化物溶液在强烈搅拌下，慢慢倒入含有100ml0.6M NaF溶液的500ml聚碳酸酯烧瓶中。该添加过程在30秒钟内完成，立即形成了掺杂Er和Yb的LaF_3溶胶。然后将该溶胶用超声波浴(Branson 1510)超声波搅拌20分钟，然后将样品分成两等份，每份100 ml。

将上述100ml等份中的一个移入离心管中，将去离子水添加到该管中制得最终体积约300ml，然后将这样稀释的溶胶在7500rpm下离心分离30分钟，清液层移出，用超声波浴(Branson 1510)将少量残留湿滤饼再分散在水中，然后用TEM分析。TEM结果显示在图10中。经过视觉测定，d50小于50nm。

实施例11

在装有搅拌桨叶的 450 ml Parr 4562(Parr Instrumnet,Moline,Illinois)钛高压反应器中,将实施例 10 中制备的第二个 100 ml 等份用 100 ml 离子水稀释。密封该反应器，搅拌速度设置为 250 rpm，并且将温度逐渐升至 220℃，反应器在该温度下保持 20 分钟。然后停止加热并且将该密封反应器冷却至 60℃以下，之后打开该反应器并将其中的浆料移入 250ml 塑料烧瓶中并放置一整夜。该悬浮液自发地分离成高固含量底层和澄清的清液层，按体积计，大约 100ml。用移液管除去上层清液，剩余的高固含量层的最终体积大约 100ml，然后将高固含量层移入离心管，将去离子水添加到该管中制得最终容积约 300ml。之后将这样制备的稀释的浆料在 7500rpm 下离心分离 30 分钟，清液层移出，用超声波浴(Branson 1510)将少量残留湿滤饼再分散在水中。将这样形成的再分散溶胶是透明的并稳定几个月，用 TEM 分析这样形成的再分散溶胶，结果显示在图 12 中。经过视觉测定，d50 小于 75 微米。

将湿滤饼剩余部分于 N_2 吹扫真空干燥炉环境中在 135℃下干燥整夜。如上所述，在 376 nm 的激发波长下测定上述干燥粉末的发光光谱，结果显示在图 11 中。

实施例 12

在 100 ml 去离子水中，将 5.79g$MgCl_2 \cdot 6H_2O$ 与 0.56g$TbCl_3 \cdot 6H_2O$ 合并。在 250ml 烧瓶中，在 30-60 秒钟内将所得溶液添加到 102.5 ml 0.6 摩尔 NH_4F 中，同时搅拌。继续搅拌 2 分钟，然后在超声波浴中超声波搅拌 30 分钟，将所得的分散体在 Allegera 21 R model S4280 离心器(Beckman Coulter)中于 5000rpm 下离心分离 40 分钟，清液层移出，将残留的饼与另外的 180 ml 去离子水合并、振荡，然后用 Vibra Cell®超声波搅拌 3 分钟，将这样形成的分散体在 5000rpm 离心分离 40 分钟，再将清液层移出。

通过用 Vibra Cell®超声波搅拌 2 分钟将部分残留饼与 15 ml 去离子水合并。用 Zetasizer™ 分析所得样品的粒度分布,其结果是 d10:255.7/d50:390.2。

实施例 13

在聚碳酸酯锥形烧瓶中，在连续搅拌下，将 13.886g$Ca(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ 和 0.514g$Eu(NO_3)_3 \cdot 5H_2O$ 溶解到 150 ml 去离子水中，在单独的烧瓶中，在连续搅拌下，将 4.489gNH_4F 溶解到 150 ml 去离子水中，搅拌直至金属盐溶解，大约为 5 分钟。用蠕动泵在约 10ml/分钟的流速下，通过硅酮和 Teflon®管将两种

盐溶液同时进料到T-混合器喷嘴。该工艺流程图显示在图13中。

此时，在两个盐溶液合并的 T-混合器中观察到形成了白色沉淀。将沉淀/水悬浮液排放到搅拌烧瓶中，在环境温度下，沉淀物与母液保持静态接触约 24 小时。将所得悬浮液洗涤 3 次，通过在 9500xg 相对离心力下，离心分离(Sorvall RC5C,Thermo Electron Corp) 40 分钟，除去包含可溶性盐的上层清液，并在 50W/cm^2 下用超声波搅拌(Sonics and Materials,Inc,Danbury,CT)将粒子再分散在干净的去离子水中。

用 Horiba LA-910(Horiba,Ltd,Kyoto,Japan)粘度分析仪测定粒度分布。通过将作为沉淀的/洗涤的悬浮液置于 50W/cm^2 的超声波焊头中(Sonics and Materials,Inc,Danbury,CT)测定体积直径尺寸分布，然后将稀释等分注入包含去离子水的分级单元。图 14 显示了用 1.37 折射率的沉淀的/洗涤的样品粒度累积百分比。d50 为 57 nm。

如上所述，在 394 nm 下激发样品测定发光。发光光谱显示在图 15 中。

比较实施例 15

将 45ml0.02M NaF 水溶液加入到 250ml 聚碳酸酯烧瓶中，用电磁搅拌棒搅拌该溶液，将 50ml0.01M $CaCl_2$ 添加到该烧瓶中的 NaF 中，同时剧烈搅拌，混合物持续搅拌 10 分钟，观察到沉淀。用装有数字照相机的 Nikon Optical Microscopy 检验少量沉淀物。CaF_2 粒子的粒度在 1-3 微米范围内，如图 1 所示。经过视觉测定，d50 大于 1 微米。

比较实施例 16

将 50ml0.8M NaF 水溶液加入到 250ml 聚碳酸酯烧瓶中。用电磁搅拌棒搅拌该溶液。将 50ml0.4M $CaCl_2$ 添加到该烧瓶中，同时用搅拌棒剧烈搅拌，该添加在 3 分钟内完成，形成 CaF_2 溶胶。然后搅拌该溶胶 30 分钟，用去离子水将少量溶胶稀释 30 倍，并用透射电子显微术(TEM)分析，TEM 图像显示出这样形成的 CaF_2 粒子的粒度在 20-70nm 范围内(图 2)。经过视觉测定，d50 约 45nm。

余下的胶态悬浮物在 7000rpm 离心分离 30 分钟，清液层移出。将残留湿滤饼收集在玻璃缸中并于用氮气吹洗的真空环境下在 135℃下干燥。然后用研杵和研钵将样品磨成粉末并用粉末 X-射线衍射分析(XRD)。结果显示在图 3 中，与实施例 1-3 和实施例 16 的 XRD 结果做出了比较。

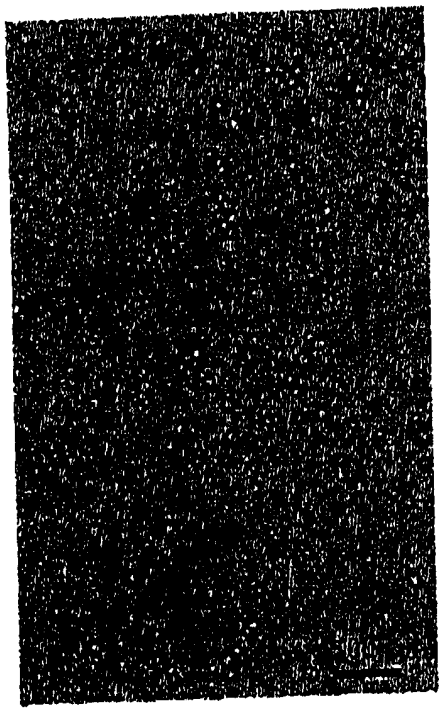


图 1

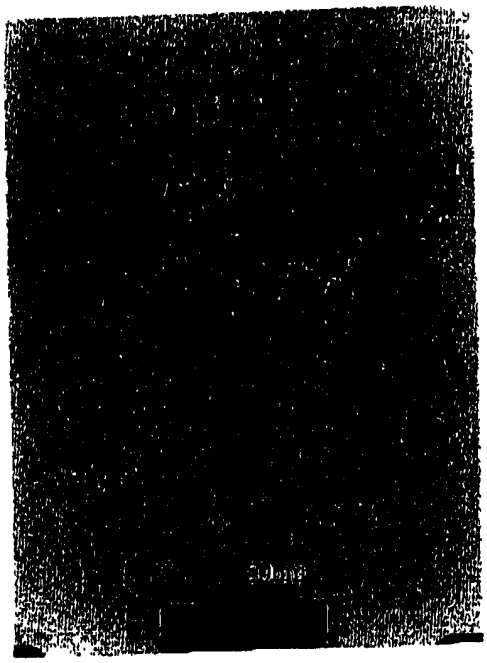


图 2

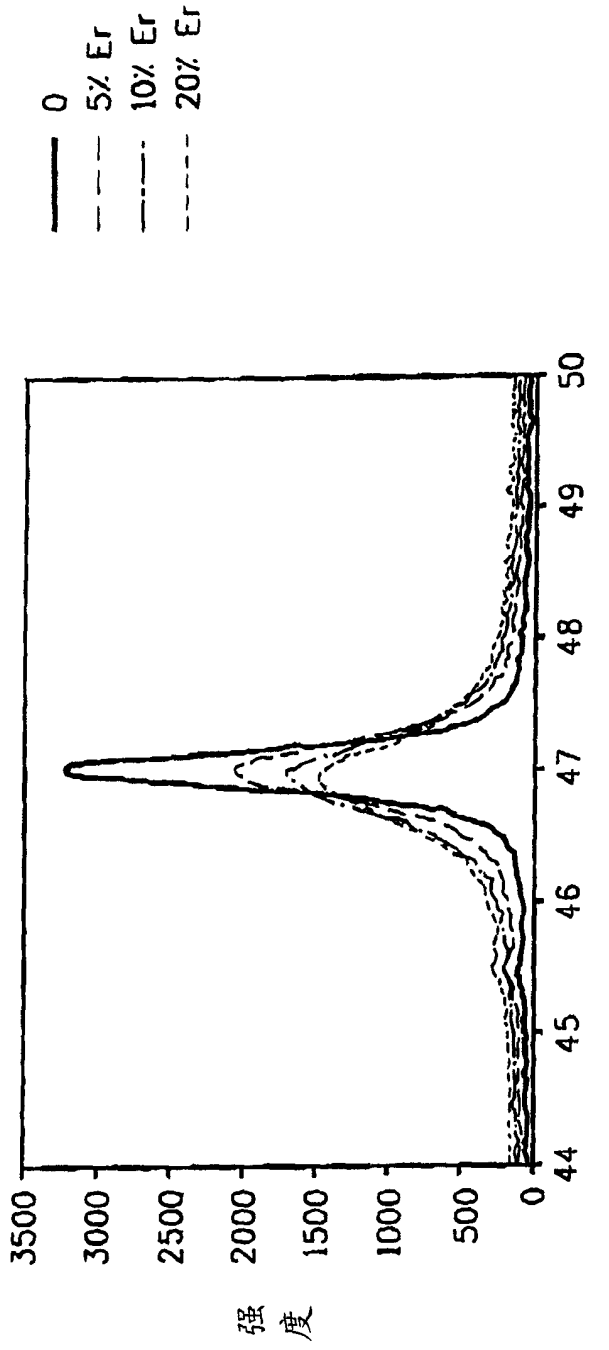

0
5% Er
10% Er
20% Er
3500
3000
2500
2000
1500
1000
500
0
强度
44
45
46
47
48
49
50
2θ

图 3

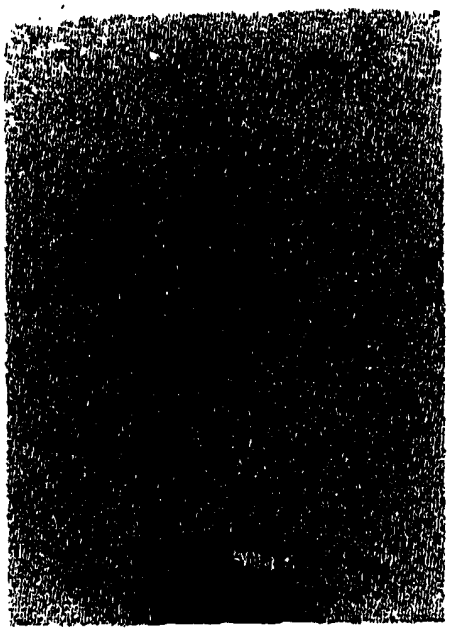


图 4

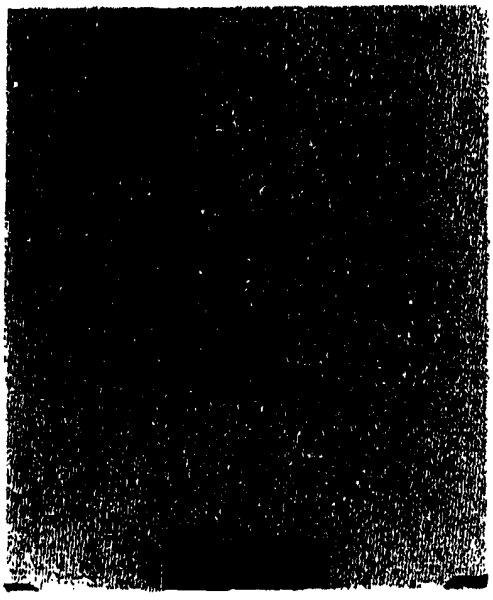


图 5

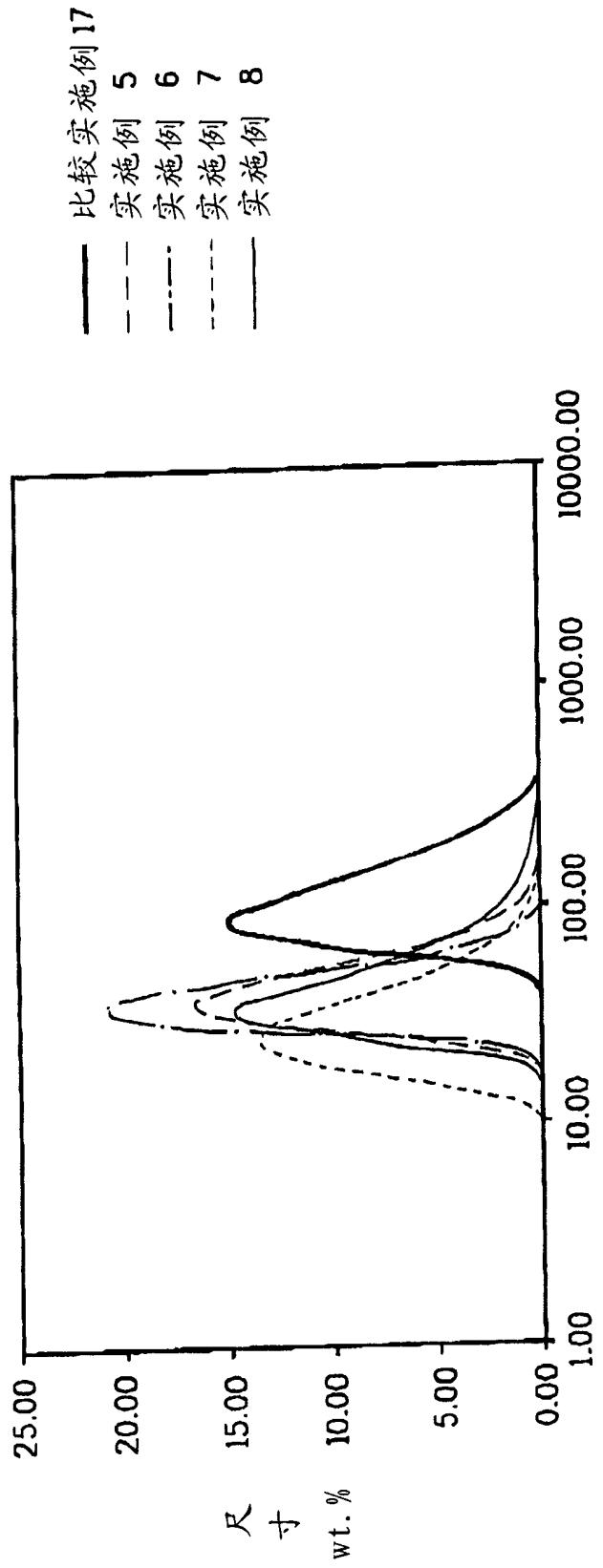

比较实施例 17
实施例 5
实施例 6
实施例 7
实施例 8
25.00
20.00
15.00
10.00
5.00
0.00
尺寸 wt.%
1.00
10.00
100.00
1000.00
10000.00
对数模式的尺寸（nm）

图 6

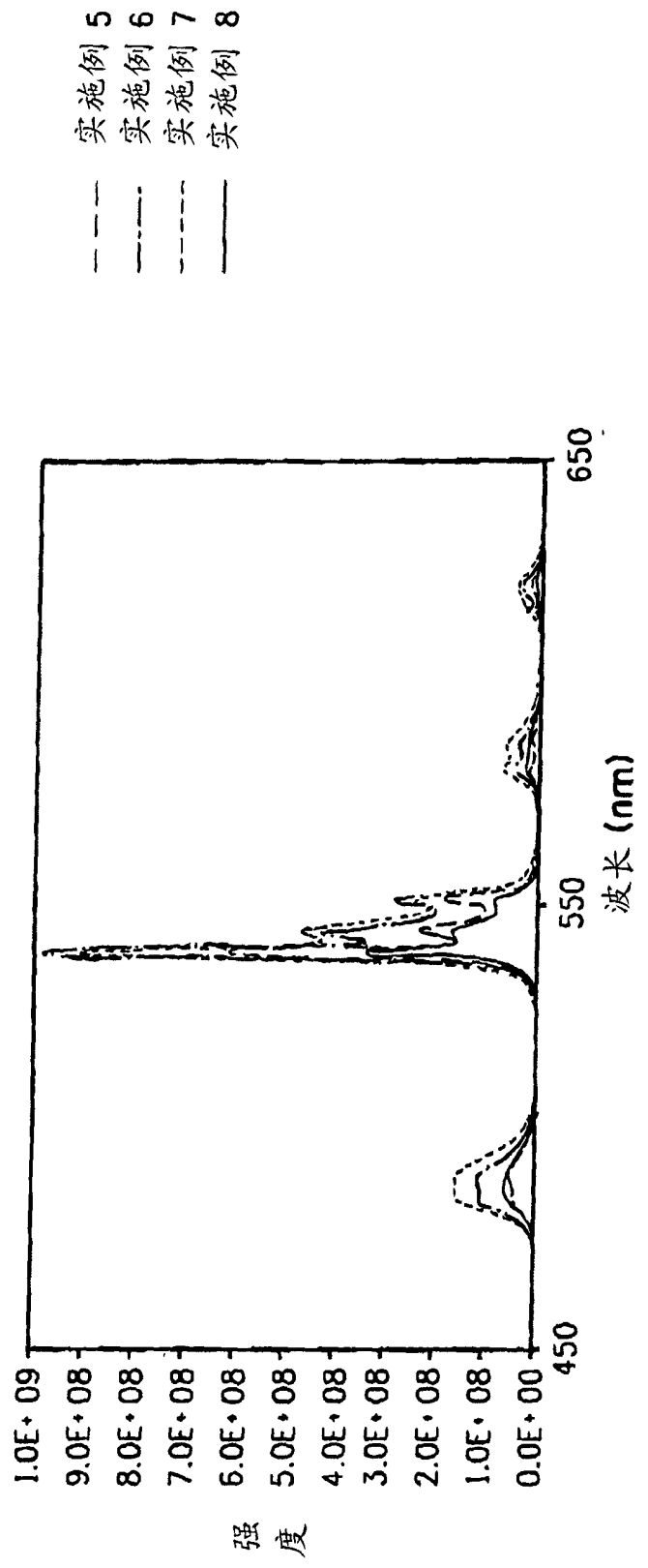

实施例 5
实施例 6
实施例 7
实施例 8
强度
1.0E+09
9.0E+08
8.0E+08
7.0E+08
6.0E+08
5.0E+08
4.0E+08
3.0E+08
2.0E+08
1.0E+08
0.0E+00
450
550
650
波长 (nm)

图 7

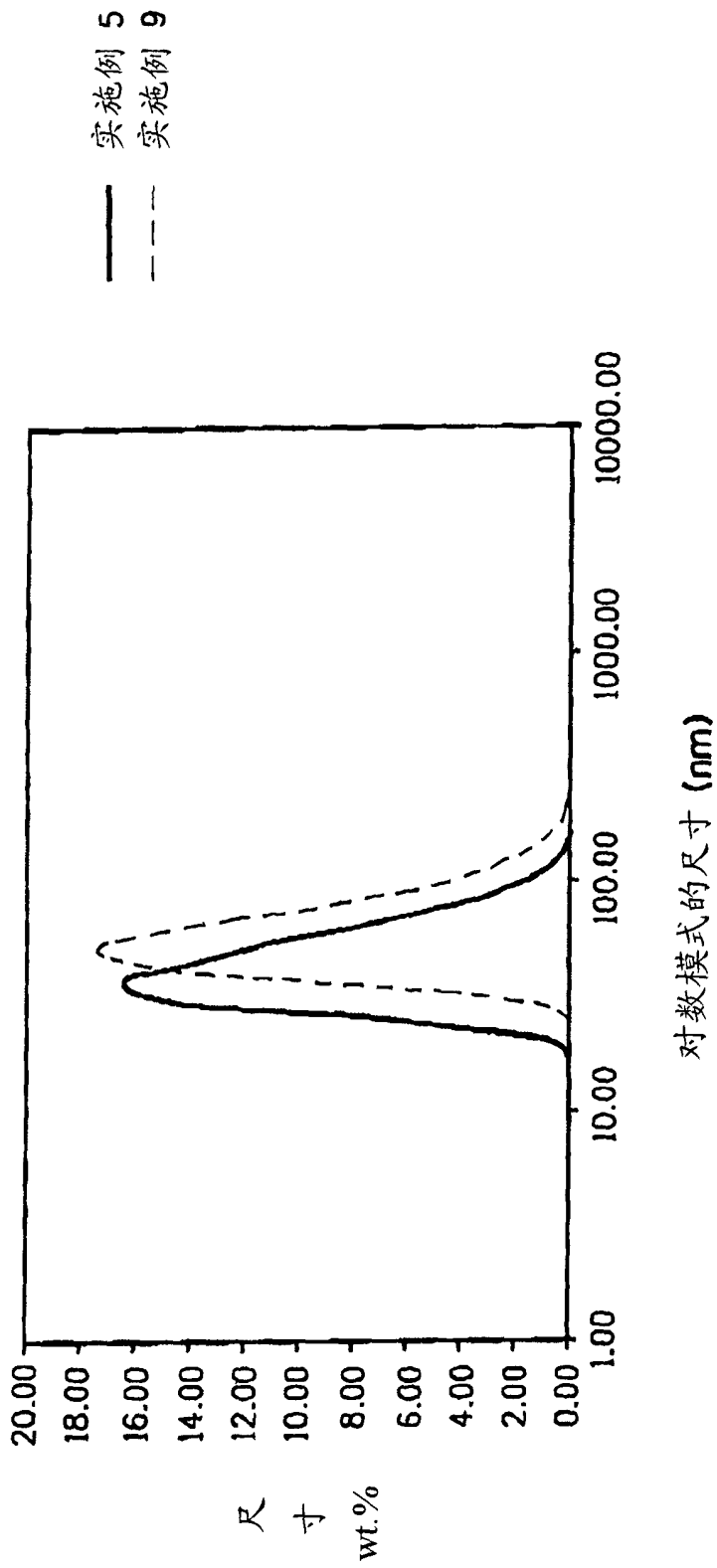

实施例 5
实施例 9
20.00
18.00
16.00
14.00
12.00
10.00
8.00
6.00
4.00
2.00
0.00
尺寸 wt.%
1.00
10.00
100.00
1000.00
10000.00
对数模式的尺寸 (nm)

图 8

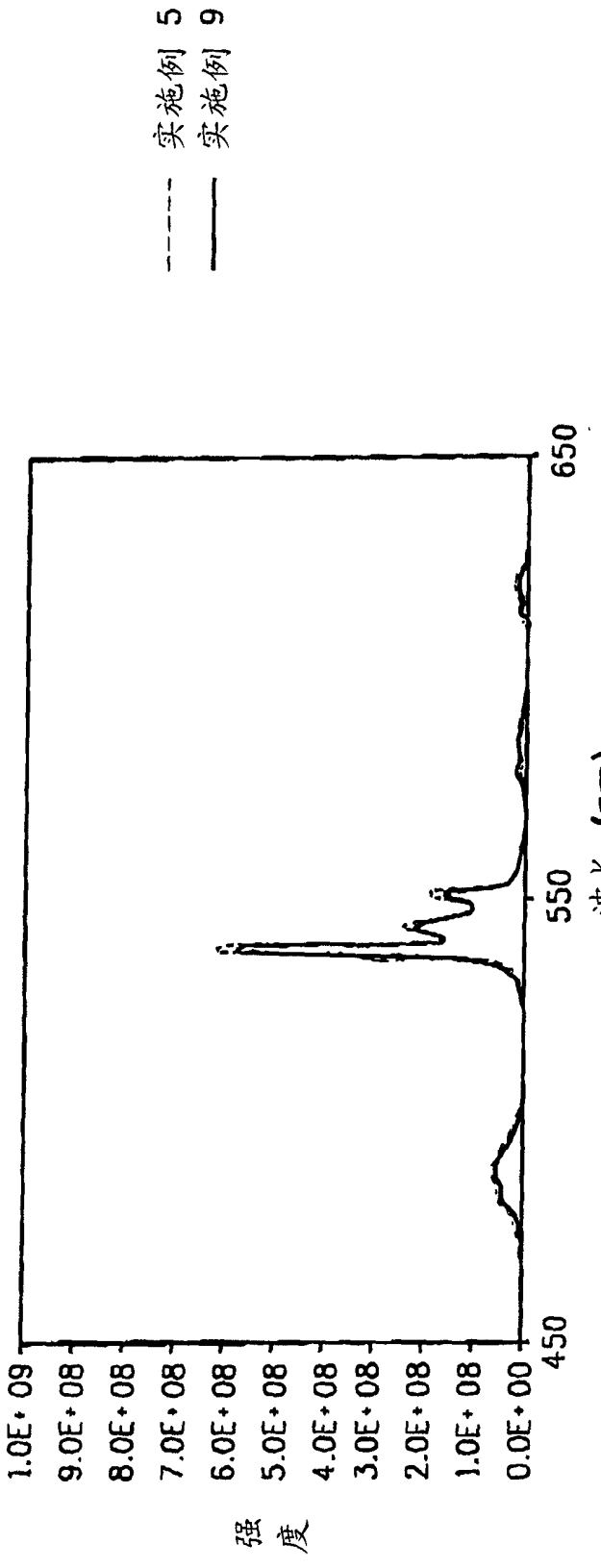

实施例 5
实施例 9
强度
1.0E+09
9.0E+08
8.0E+08
7.0E+08
6.0E+08
5.0E+08
4.0E+08
3.0E+08
2.0E+08
1.0E+08
0.0E+00
450
550
650
波长 (nm)

图 9

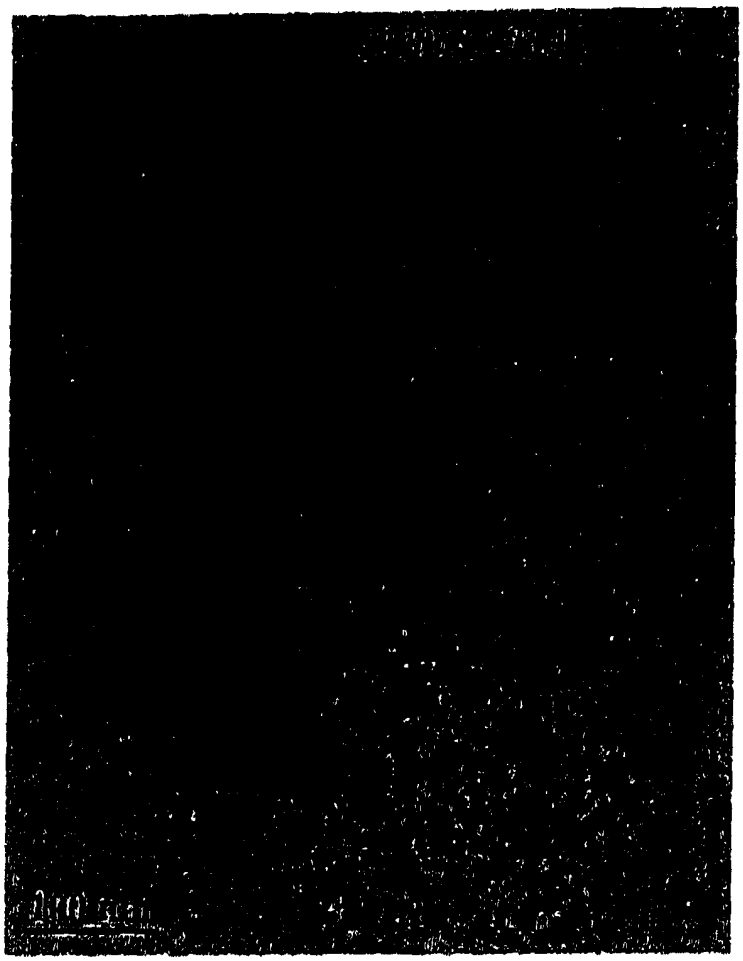


图 10

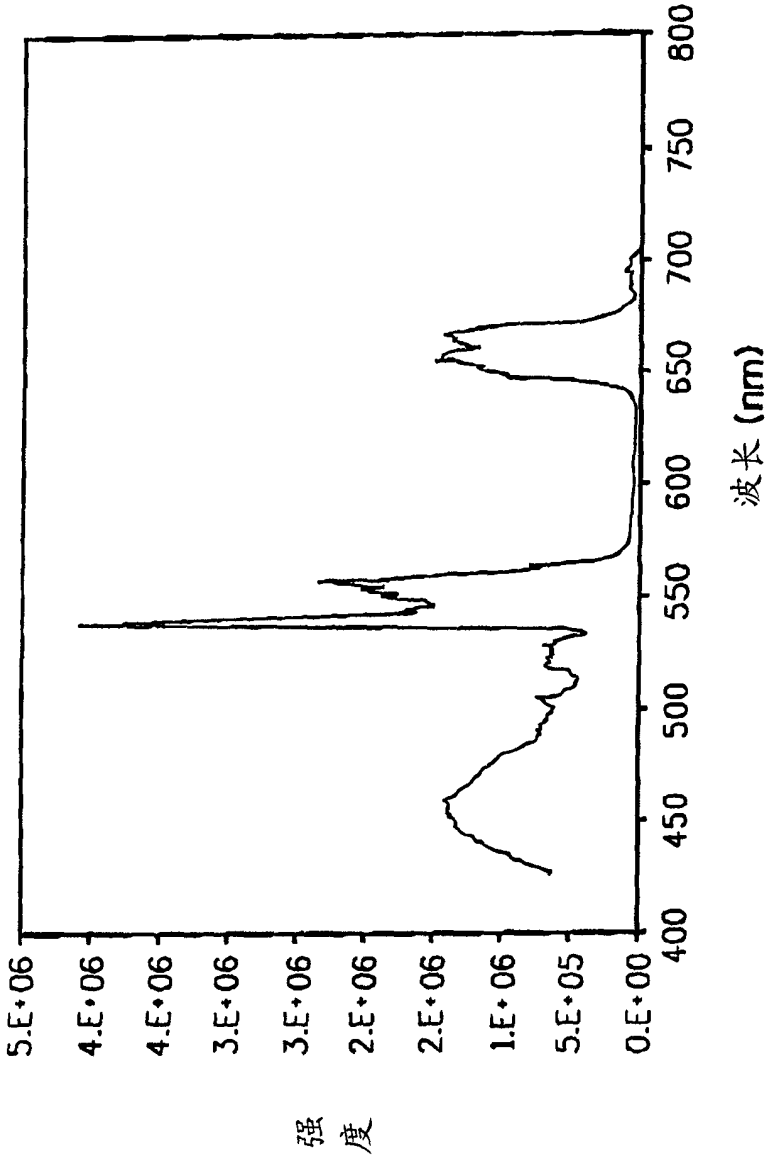

强度
5.E+06
4.E+06
4.E+06
3.E+06
3.E+06
2.E+06
2.E+06
1.E+06
5.E+05
0.E+00
400
450
500
550
600
650
700
750
800
波长 (nm)

图 11

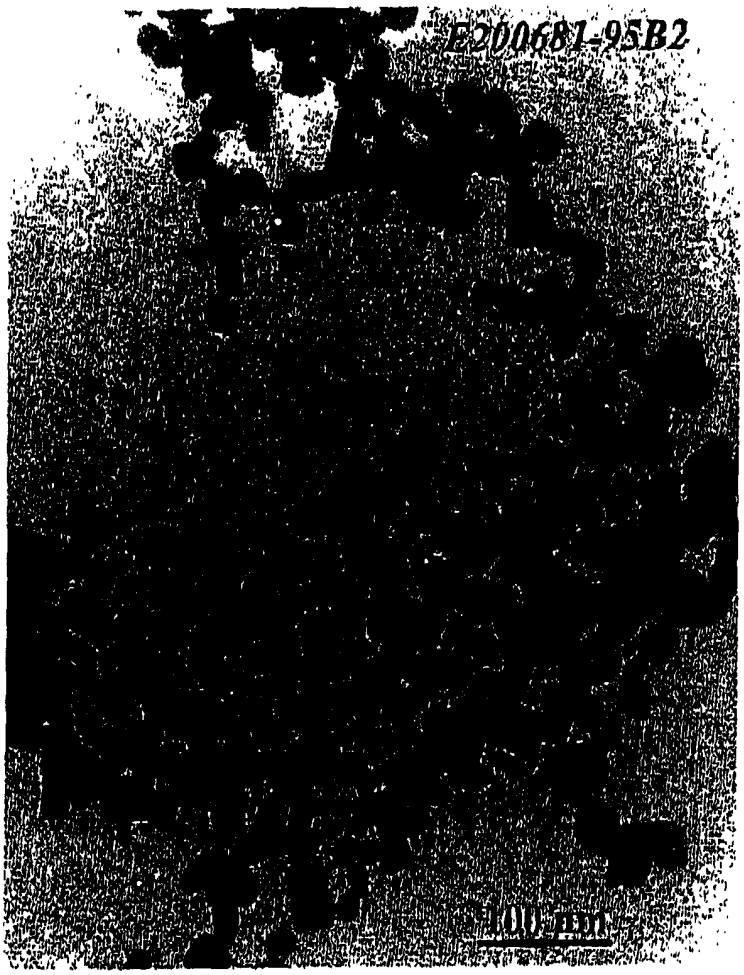


图 12

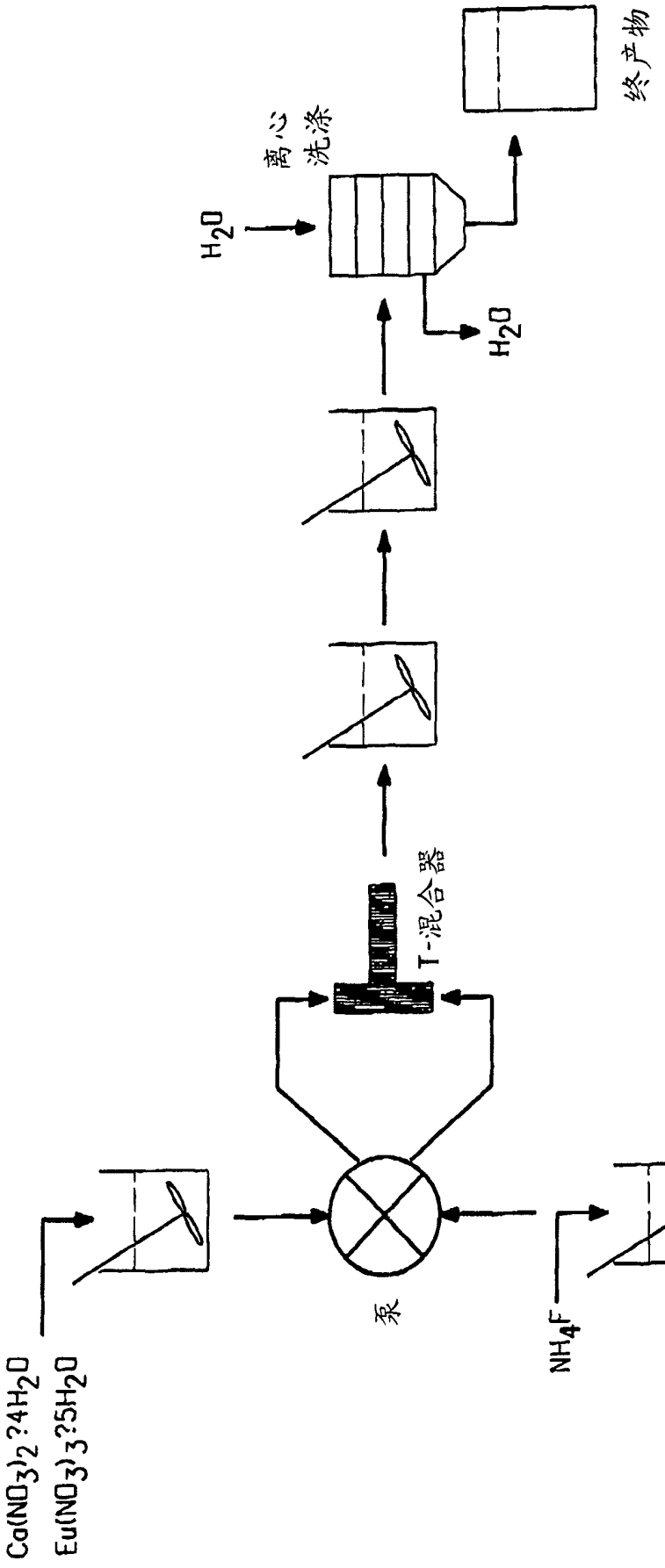


图 13

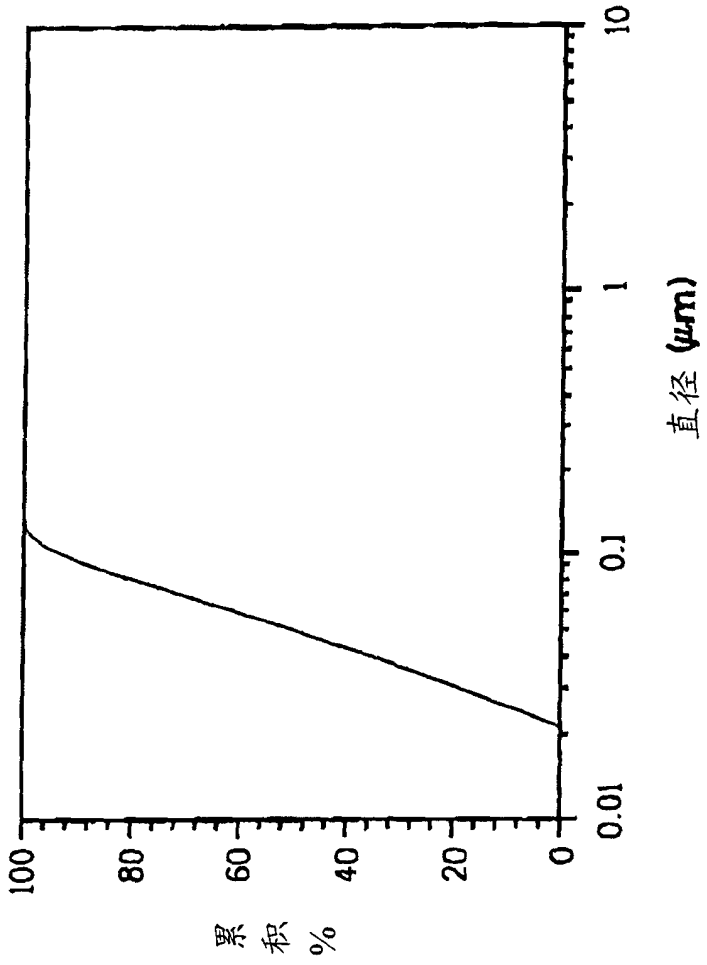


图 14

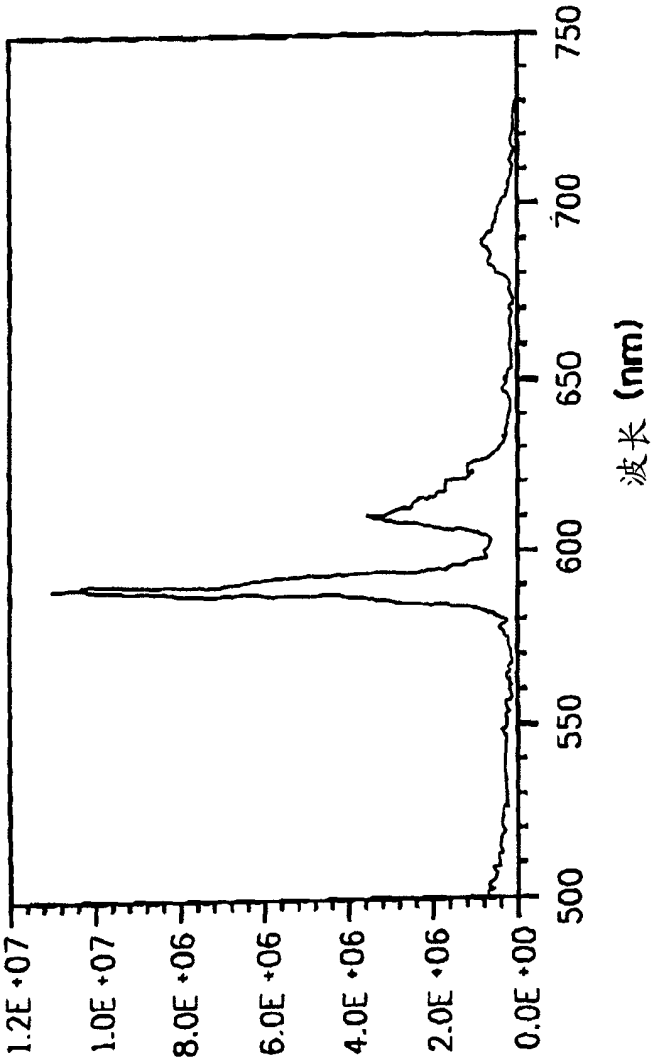

1.2E+07
1.0E+07
8.0E+06
6.0E+06
4.0E+06
2.0E+06
0.0E+00
500
550
600
650
700
750
波长 (nm)

图 15