



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 104178151 A

(43) 申请公布日 2014. 12. 03

(21) 申请号 201310196403. 3

(22) 申请日 2013. 05. 22

(71) 申请人 海洋王照明科技股份有限公司

地址 518000 广东省深圳市南山区南海大道
海王大厦 A 座 22 层

申请人 深圳市海洋王照明技术有限公司
深圳市海洋王照明工程有限公司

(72) 发明人 周明杰 王平 陈吉星 钟铁涛

(74) 专利代理机构 广州三环专利代理有限公司
44202

代理人 郝传鑫 熊永强

(51) Int. Cl.

C09K 11/67(2006. 01)

H01L 51/54(2006. 01)

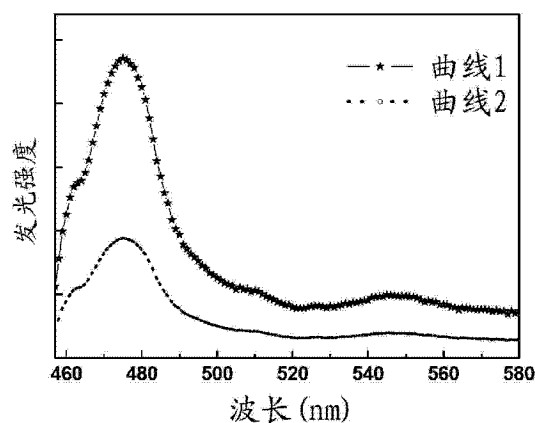
权利要求书1页 说明书5页 附图3页

(54) 发明名称

钕镱共掺杂二氧化钛上转换发光材料、制备方法及其应用

(57) 摘要

一种钕镱共掺杂二氧化钛上转换发光材料, 具有如下化学通式的 $\text{TiO}_2:\text{xTm}^{3+}, \text{yYb}^{3+}$, 其中, x 为 $0.01 \sim 0.08$, y 为 $0.01 \sim 0.06$ 。该钕镱共掺杂二氧化钛上转换发光材料的光致发光光谱中, 钕镱共掺杂二氧化钛上转换发光材料的激发波长为 578nm , 得到的 475nm 的发光峰, 是 Tm^{3+} 离子 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 的跃迁辐射发光, 可以作为蓝光发光材料。本发明还提供该钕镱共掺杂二氧化钛上转换发光材料的制备方法和使用该钕镱共掺杂二氧化钛上转换发光材料的有机发光二极管。



1. 一种钐铽共掺杂二氧化钛上转换发光材料,其特征在于:具有如下化学通式 $\text{TiO}_2 : x\text{Tm}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$, 其中, x 为 $0.01 \sim 0.08$, y 为 $0.01 \sim 0.06$ 。

2. 根据权利要求1所述的钐铽共掺杂二氧化钛上转换发光材料,其特征在于,所述 x 为 0.04 , y 为 0.03 。

3. 一种钐铽共掺杂二氧化钛上转换发光材料的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

根据 $\text{TiO}_2 : x\text{Tm}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$ 各元素的化学计量比称取 TiO_2 , Tm_2O_3 和 Yb_2O_3 粉体,其中, x 为 $0.01 \sim 0.08$, y 为 $0.01 \sim 0.06$;

将称取的粉体混合均匀溶于酸性溶液中,进行结晶处理得到结晶物;

将结晶物在溶剂中溶解,再加入氨水调节 pH 值为 $1 \sim 6$, 得到混合溶液;及

将所述混合溶液转移到四氟乙烯衬里的不锈钢反应釜中,在 $150^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 下保温 2 小时 ~ 10 小时,得到沉淀物,将得到的沉淀物采用洗涤液洗涤后干燥,然后将干燥后的沉淀物在 $800^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 灼烧 0.5 小时 ~ 5 小时,得到化学通式为 $\text{TiO}_2 : x\text{Tm}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$ 的钐铽共掺杂二氧化钛上转换发光材料。

4. 根据权利要求3所述的钐铽共掺杂二氧化钛上转换发光材料的制备方法,其特征在于,所述 x 为 0.04 , y 为 0.03 。

5. 根据权利要求3所述的钐铽共掺杂二氧化钛上转换发光材料的制备方法,其特征在于,所述混合溶液转移到四氟乙烯衬里的不锈钢反应釜中,在 300°C 下保温 3 小时。

6. 根据权利要求3所述的钐铽共掺杂二氧化钛上转换发光材料的制备方法,其特征在于,所述将结晶物在溶剂中溶解,其中所述溶剂为蒸馏水或蒸馏水与无水乙醇的混合溶液。

7. 根据权利要求3所述的钐铽共掺杂二氧化钛上转换发光材料的制备方法,其特征在于,所述酸性溶液为硝酸,硫酸或盐酸。

8. 根据权利要求3所述的钐铽共掺杂二氧化钛上转换发光材料的制备方法,其特征在于,所述 pH 值为 5。

9. 根据权利要求3所述的钐铽共掺杂二氧化钛上转换发光材料的制备方法,其特征在于,所述洗涤液为蒸馏水和无水乙醇。

10. 一种有机发光二极管,包括依次层叠的基板、阴极、有机发光层、阳极及透明封装层,其特征在于,所述透明封装层中掺杂有钐铽共掺杂二氧化钛上转换发光材料,所述钐铽共掺杂二氧化钛上转换发光材料的化学通式为 $\text{TiO}_2 : x\text{Tm}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$, 其中, x 为 $0.01 \sim 0.08$, y 为 $0.01 \sim 0.06$ 。

钐铽共掺杂二氧化钛上转换发光材料、制备方法及其应用

技术领域

[0001] 本发明涉及一种钐铽共掺杂二氧化钛上转换发光材料、制备方法及其有机发光二极管。

背景技术

[0002] 有机发光二极管(OLED)由于组件结构简单、生产成本便宜、自发光、反应时间短、可弯曲等特性,而得到了极广泛的应用。但由于目前得到稳定高效的 OLED 蓝光材料比较困难,极大的限制了白光 OLED 器件及光源行业的发展。

[0003] 上转换荧光材料能够在长波(如红外)辐射激发下发射出可见光,甚至紫外光,在光纤通讯技术、纤维放大器、三维立体显示、生物分子荧光标识、红外辐射探测等领域具有广泛的应用前景。但是,可由红外,红绿光等长波辐射激发出蓝光发射的钐铽共掺杂二氧化钛上转换发光材料,仍未见报道。

发明内容

[0004] 基于此,有必要提供一种可由长波辐射激发出蓝光的钐铽共掺杂二氧化钛上转换发光材料、制备方法及其使用该钐铽共掺杂二氧化钛上转换发光材料的有机发光二极管。

[0005] 一种钐铽共掺杂二氧化钛上转换发光材料,具有如下化学式 $\text{TiO}_2 : x\text{Tm}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$, 其中, x 为 $0.01 \sim 0.08$, y 为 $0.01 \sim 0.06$ 。

[0006] x 为 0.04 , y 为 0.03 。

[0007] 一种钐铽共掺杂二氧化钛上转换发光材料的制备方法,包括以下步骤:根据 $\text{TiO}_2 : x\text{Tm}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$ 各元素的化学计量比称取 TiO_2 , Tm_2O_3 和 Yb_2O_3 粉体,其中, x 为 $0.01 \sim 0.08$, y 为 $0.01 \sim 0.06$;

[0008] 将称取的粉体混合均匀溶于酸性溶液中进行结晶处理得到结晶物;

[0009] 将结晶物在溶剂中溶解,再加入氨水调节 pH 值为 $1 \sim 6$, 得到混合溶液;

[0010] 将所述混合溶液转移到四氟乙烯衬里的不锈钢反应釜中,在 $150^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 下保温 2 小时 ~ 10 小时,得到沉淀物,将得到的沉淀物采用洗涤液洗涤后干燥,然后将干燥后的沉淀物在 $800^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 灼烧 0.5 小时 ~ 5 小时,得到化学通式为 $\text{TiO}_2 : x\text{Tm}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$ 的钐铽共掺杂二氧化钛上转换发光材料。

[0011] x 为 0.04 , y 为 0.03 。

[0012] 所述混合溶液转移到四氟乙烯衬里的不锈钢反应釜中,在 300°C 下保温 3 小时。

[0013] 所述将结晶物在溶剂中溶解,其中所述溶剂为蒸馏水或蒸馏水与无水乙醇的混合溶液。

[0014] 所述酸性溶液为硝酸,硫酸或盐酸。

[0015] 所述 pH 值为 5。

[0016] 所述洗涤液为蒸馏水和无水乙醇。

[0017] 一种有机发光二极管,包括依次层叠的基板、阴极、有机发光层、阳极及透明封装

层,所述透明封装层中掺杂有钐铽共掺杂二氧化钛上转换发光材料,该钐铽共掺杂二氧化钛上转换发光材料的化学式为 $\text{TiO}_2 : x\text{Tm}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$, 其中, x 为 $0.01 \sim 0.08$, y 为 $0.01 \sim 0.06$ 。

[0018] 上述钐铽共掺杂二氧化钛上转换发光材料的水热方法条件温和、合成温度低较易控制,产物的粒度和形貌可控,制备的粉体结晶完好,分散性好,成本较低,同时反应过程中无三废产生,较为环保;制备的钐铽共掺杂二氧化钛上转换发光材料的光致发光光谱中,钐铽共掺杂二氧化钛上转换发光材料的激发波长为 578nm ,得到的 475nm 的发光峰,是 Tm^{3+} 离子 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 的跃迁辐射发光,可以作为蓝光发光材料。

附图说明

[0019] 图 1 为一实施方式的有机发光二极管的结构示意图。

[0020] 图 2 为实施例 1 制备的钐铽共掺杂二氧化钛上转换发光材料的光致发光光谱图。

[0021] 图 3 为实施例 1 制备的钐铽共掺杂二氧化钛上转换发光材料的 XRD 谱图。

[0022] 图 4 为实施例 1 制备的透明封装层中掺杂有钐铽共掺杂二氧化钛上转换发光材料形成的有机发光二极管的光谱图。

具体实施方式

[0023] 下面结合附图和具体实施例对钐铽共掺杂二氧化钛上转换发光材料及其制备方法进一步阐明。

[0024] 一实施方式的钐铽共掺杂二氧化钛上转换发光材料,其化学式为 $\text{TiO}_2 : x\text{Tm}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$, 其中, x 为 $0.01 \sim 0.08$, y 为 $0.01 \sim 0.06$ 。

[0025] 优选的, x 为 0.04 , y 为 0.03 。

[0026] 该钐铽共掺杂二氧化钛上转换发光材料的光致发光光谱中,钐铽共掺杂二氧化钛上转换发光材料的激发波长为 578nm ,得到的 475nm 的发光峰,是 Tm^{3+} 离子 $^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$ 的跃迁辐射发光,可以作为蓝光发光材料。

[0027] 上述钐铽共掺杂二氧化钛上转换发光材料的制备方法,包括以下步骤:

[0028] 步骤 S11、根据 $\text{TiO}_2 : x\text{Tm}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$ 各元素的化学计量比称取 TiO_2 , Tm_2O_3 和 Yb_2O_3 粉体,其中, x 为 $0.01 \sim 0.08$, y 为 $0.01 \sim 0.06$ 。

[0029] 该步骤中,优选的, x 为 0.04 , y 为 0.03 。

[0030] 该步骤中, TiO_2 , Tm_2O_3 和 Yb_2O_3 粉体的摩尔比为 $(0.86 \sim 0.98) : (0.01 \sim 0.08) : (0.01 \sim 0.06)$;

[0031] 更优选地, TiO_2 , Tm_2O_3 和 Yb_2O_3 粉体的摩尔比为 $0.93 : 0.04 : 0.03$;

[0032] 步骤 S13、将步骤 S11 中称取的粉体混合均匀溶于酸性溶液中进行结晶处理得到结晶物,将结晶物在溶剂中溶解,再加入氨水调节 pH 值为 $1 \sim 6$,得到混合溶液。

[0033] 该步骤中,优选的,所述酸性溶液包括硝酸、硫酸或盐酸;

[0034] 该步骤中,优选的,所述溶剂为蒸馏水或蒸馏水与无水乙醇的混合溶液。

[0035] 步骤 S15、将所述混合溶液转移到四氟乙烯衬里的不锈钢反应釜中,在 $150^\circ\text{C} \sim 500^\circ\text{C}$ 下保温 2 小时 $\sim$ 10 小时,得到沉淀物,将得到的沉淀物采用洗涤液洗涤后干燥,然后将干燥后的沉淀物在 $800^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 灼烧 0.5 小时 $\sim$ 5 小时,得到钐铽共掺杂二氧化钛上转换发光材料化学通式为 $\text{TiO}_2 : x\text{Tm}^{3+}, y\text{Yb}^{3+}$, 其中, x 为 $0.01 \sim 0.08$, y 为 $0.01 \sim 0.06$ 。

[0036] 该步骤中,优选的,混合溶液转移到四氟乙烯衬里的不锈钢反应釜中,在 300℃下保温 3 小时。

[0037] 该步骤中,优选的,所述洗涤液为蒸馏水和无水乙醇。

[0038] 该步骤中,优选的, x 为 0.04, y 为 0.03。

[0039] 上述钐铈共掺杂二氧化钛上转换发光材料的水热方法条件温和、合成温度低较易控制,产物的粒度和形貌可控,制备的粉体结晶完好,分散性好,成本较低,同时反应过程中无三废产生,较为环保;制备的钐铈共掺杂二氧化钛上转换发光材料的光致发光光谱中,钐铈共掺杂二氧化钛上转换发光材料的激发波长为 578nm,得到的 475nm 的发光峰,是 Tm^{3+} 离子 $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ 的跃迁辐射发光,可以作为蓝光发光材料。

[0040] 请参阅图 1,一实施方式的有机发光二极管 100,该有机发光二极管 100 包括依次层叠的基板 1、阴极 2、有机发光层 3、透明阳极 4 以及透明封装层 5。透明封装层 5 中分散有钐铈共掺杂二氧化钛上转换发光材料 6,钐铈共掺杂二氧化钛上转换发光材料的化学式为 $TiO_2 : xTm^{3+}, yYb^{3+}$,其中, x 为 0.01 ~ 0.08, y 为 0.01 ~ 0.06。

[0041] 有机发光二极管 100 的透明封装层 5 中分散有钐铈共掺杂二氧化钛上转换发光材料 6,钐铈共掺杂二氧化钛上转换发光材料的激发波长为 578nm,得到的 475nm 的发光峰,是 Tm^{3+} 离子 $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ 的跃迁辐射发光,由红绿光激发可以发射蓝光,蓝光与红绿光混合后形成发白光的有机发光二极管。

[0042] 下面为具体实施例。

[0043] 实施例 1

[0044] 选用 TiO_2 , Tm_2O_3 和 Yb_2O_3 粉体按各组份摩尔数为 0.93mmol, 0.04mmol, 0.03mmol 混合。混合后溶于硝酸溶液中进行结晶处理得到结晶物,再把结晶物溶于蒸馏水中并在溶液中加入氨水,调节 pH 值为 5。然后把混合溶液转移到有聚四氟乙烯衬里的不锈钢反应釜中,在 300℃保温 3h,得到沉淀物。再把得到的沉淀物用乙醇和蒸馏水反复洗涤,100℃下蒸干,干燥后的沉淀物放入马弗炉中在 950℃条件下灼烧 3 小时,得到化学通式为 $TiO_2 : 0.04Tm^{3+}, 0.03Yb^{3+}$ 的上转换荧光粉。

[0045] 有机发光二极管的制备依次层叠的基板 1 使用钠钙玻璃、阴极 2 使用金属 Ag 层、有机发光层 3 使用 $Ir(piq)_2(acac)$ 中文名叫二(1-苯基-异喹啉)(乙酰丙酮)合铱(III)、透明阳极 4 使用氧化铟锡 ITO,以及透明封装层 5 聚四氟乙烯。透明封装层 5 中分散有钐铈共掺杂二氧化钛上转换发光材料 6,钐铈共掺杂二氧化钛上转换发光材料的化学式为 $TiO_2 : 0.04Tm^{3+}, 0.03Yb^{3+}$ 。

[0046] 请参阅图 2,图 2 所示为本实施得到的钐铈共掺杂二氧化钛上转换发光材料化学通式为 $TiO_2 : 0.04Tm^{3+}, 0.03Yb^{3+}$ 的光致发光光谱图。由图 2 可以看出,曲线 1 为本实施例得到的钐铈共掺杂二氧化钛上转换发光材料的激发波长为 578nm,在 475nm 波长区由 Tm^{3+} 离子 $^1G_4 \rightarrow ^3H_6$ 的跃迁辐射形成发光峰,该钐铈共掺杂二氧化钛上转换发光材料可作为蓝光发光材料,曲线 2 是不含 Yb 元素的对比例,由图可以看出对比可知钐铈共掺杂二氧化钛,比不含 Yb 元素的样品,能够得到更好的发光效果。

[0047] 请参阅图 3,图 3 中曲线为实施 1 制备的钐铈共掺杂二氧化钛上转换发光材料的 XRD 曲线,测试对照标准 PDF 卡片。对照 PDF 卡片,所示的衍射峰是二氧化钛的结晶峰,没有出现掺杂元素以及其它杂质的衍射峰;说明该制备方法得到的产品具有良好的结晶质量。

[0048] 图4为实施例1制备的透明封装层中掺杂有钐铕共掺杂二氧化钛上转换发光材料形成的有机发光二极管的光谱图,曲线2为未加入荧光粉的对比。图中可看出,荧光粉可以由长波的红色光,激发出短波的蓝色光,混成白光。

[0049] 实施例2

[0050] 选用 TiO_2 , Tm_2O_3 和 Yb_2O_3 粉体按各组份摩尔数为 0.98mmol, 0.01mmol, 0.01mmol 混合。混合后溶于硝酸溶液中进行结晶处理得到结晶物,再把结晶物溶于蒸馏水中并在溶液中加入氨水,调节 pH 值为 1。然后把混合溶液转移到有聚四氟乙烯衬里的不锈钢反应釜中,在 150℃ 保温 2h,得到沉淀物。再把得到的沉淀物用乙醇和蒸馏水反复洗涤,100℃ 下蒸干,干燥后的沉淀物放入马弗炉中在 800℃ 条件下灼烧 2 小时,得到化学通式为 $\text{TiO}_2:0.01\text{Tm}^{3+}, 0.01\text{Yb}^{3+}$ 的上转换荧光粉。

[0051] 实施例3

[0052] 选用 TiO_2 , Tm_2O_3 和 Yb_2O_3 粉体按各组份摩尔数为 0.86mmol, 0.08mmol 和 0.06mmol 混合。混合后溶于硫酸溶液中进行结晶处理得到结晶物,再把结晶物溶于蒸馏水中并在溶液中加入氨水,调节 pH 值为 5。然后把混合溶液转移到有聚四氟乙烯衬里的不锈钢反应釜中,在 300℃ 保温 3h,得到沉淀物。再把得到的沉淀物用乙醇和蒸馏水反复洗涤,100℃ 下蒸干,干燥后的沉淀物放入马弗炉中在 1000℃ 条件下灼烧 3 小时,得到化学通式为 $\text{TiO}_2:0.08\text{Tm}^{3+}, 0.06\text{Yb}^{3+}$ 的上转换荧光粉。

[0053] 实施例4

[0054] 选用 TiO_2 , Tm_2O_3 和 Yb_2O_3 粉体按各组份摩尔数为 0.96mmol, 0.02mmol, 0.02mmol 混合。混合后溶于硝酸溶液中进行结晶处理得到结晶物,再把结晶物溶于蒸馏水中并在溶液中加入氨水,调节 pH 值为 5。然后把混合溶液转移到有聚四氟乙烯衬里的不锈钢反应釜中,在 300℃ 保温 3h,得到沉淀物。再把得到的沉淀物用乙醇和蒸馏水反复洗涤,100℃ 下蒸干,干燥后的沉淀物放入马弗炉中在 950℃ 条件下灼烧 3 小时,得到化学通式为 $\text{TiO}_2:0.02\text{Tm}^{3+}, 0.02\text{Yb}^{3+}$ 的上转换荧光粉。

[0055] 实施例5

[0056] 选用 TiO_2 , Tm_2O_3 和 Yb_2O_3 粉体按各组份摩尔数为 0.91mmol, 0.05mmol, 0.04mmol 混合。混合后溶于硝酸溶液中进行结晶处理得到结晶物,再把结晶物溶于蒸馏水中并在溶液中加入氨水,调节 pH 值为 1。然后把混合溶液转移到有聚四氟乙烯衬里的不锈钢反应釜中,在 150℃ 保温 2h,得到沉淀物。再把得到的沉淀物用乙醇和蒸馏水反复洗涤,100℃ 下蒸干,干燥后的沉淀物放入马弗炉中在 800℃ 条件下灼烧 2 小时,得到化学通式为 $\text{TiO}_2:0.05\text{Tm}^{3+}, 0.04\text{Yb}^{3+}$ 的上转换荧光粉。

[0057] 实施例6

[0058] 选用 TiO_2 , Tm_2O_3 和 Yb_2O_3 粉体按各组份摩尔数为 0.88mmol, 0.07mmol 和 0.05mmol 混合。混合后溶于硫酸溶液中进行结晶处理得到结晶物,再把结晶物溶于蒸馏水中并在溶液中加入氨水,调节 pH 值为 5。然后把混合溶液转移到有聚四氟乙烯衬里的不锈钢反应釜中,在 300℃ 保温 3h,得到沉淀物。再把得到的沉淀物用乙醇和蒸馏水反复洗涤,100℃ 下蒸干,干燥后的沉淀物放入马弗炉中在 1000℃ 条件下灼烧 3 小时,得到化学通式为 $\text{TiO}_2:0.07\text{Tm}^{3+}, 0.05\text{Yb}^{3+}$ 的上转换荧光粉。

[0059] 以上所述实施例仅表达了本发明的几种实施方式,其描述较为具体和详细,但并

不能因此而理解为对本发明专利范围的限制。应当指出的是,对于本领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,还可以做出若干变形和改进,这些都属于本发明的保护范围。因此,本发明专利的保护范围应以所附权利要求为准。

100

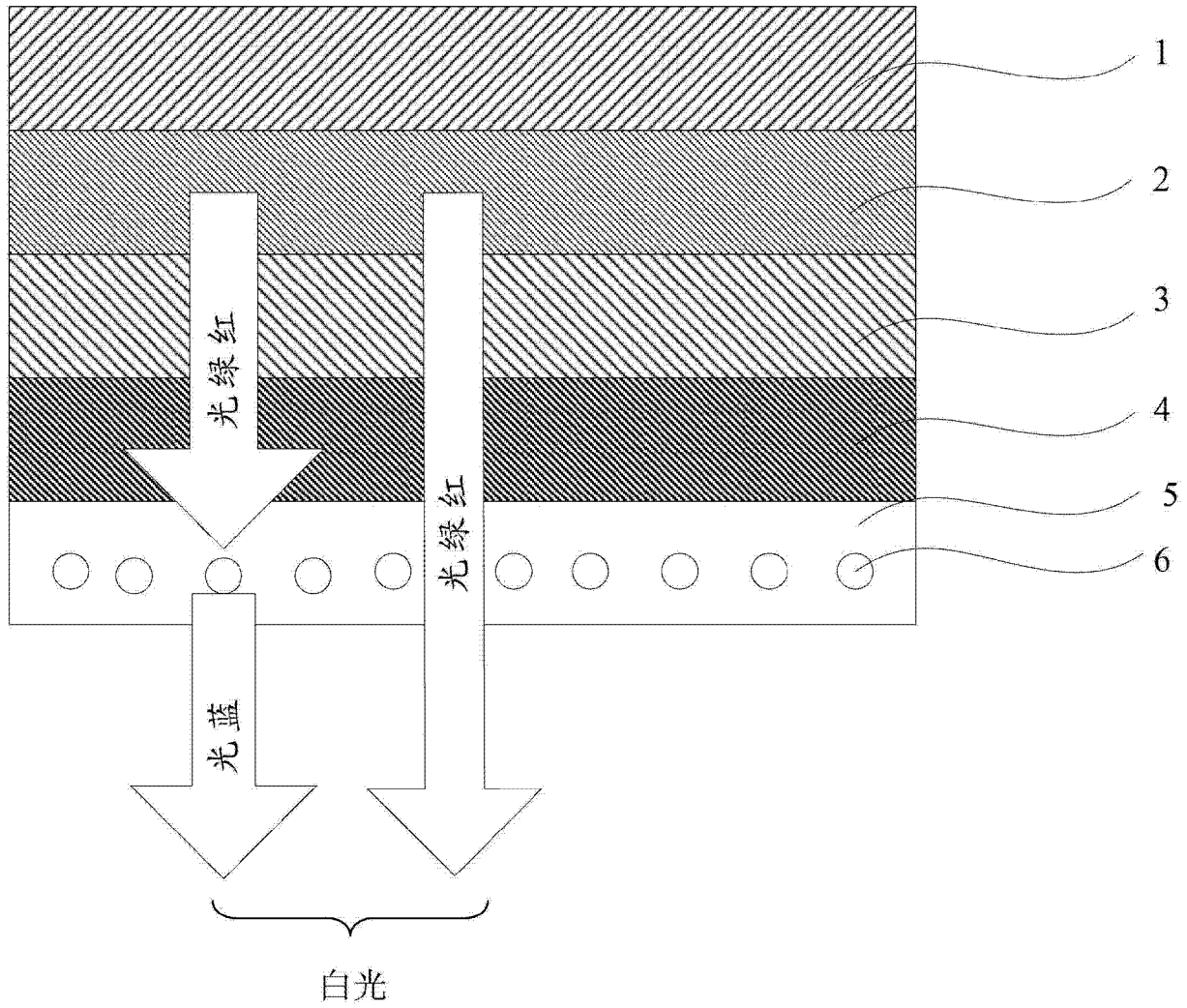


图 1

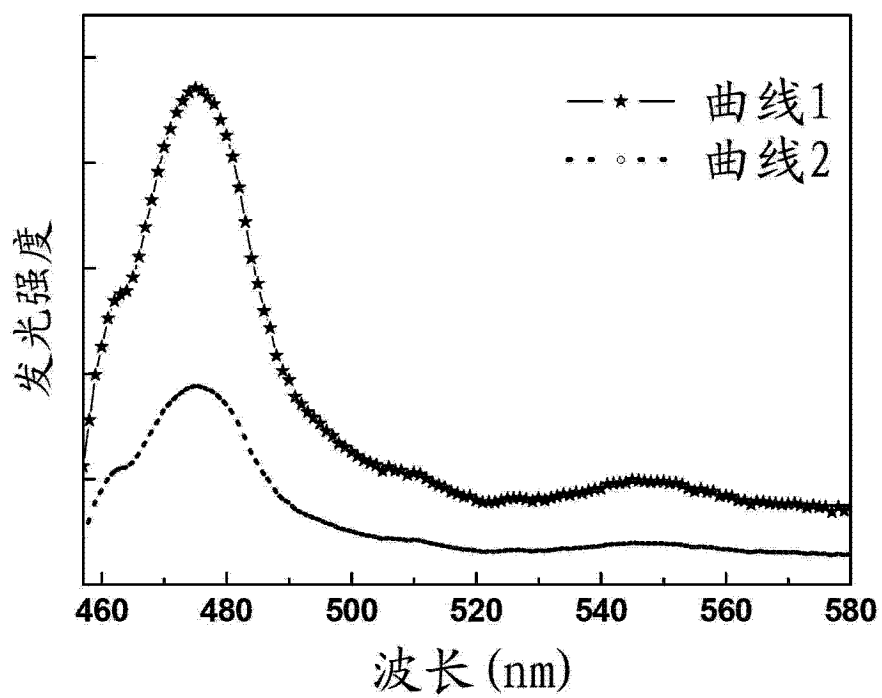


图 2

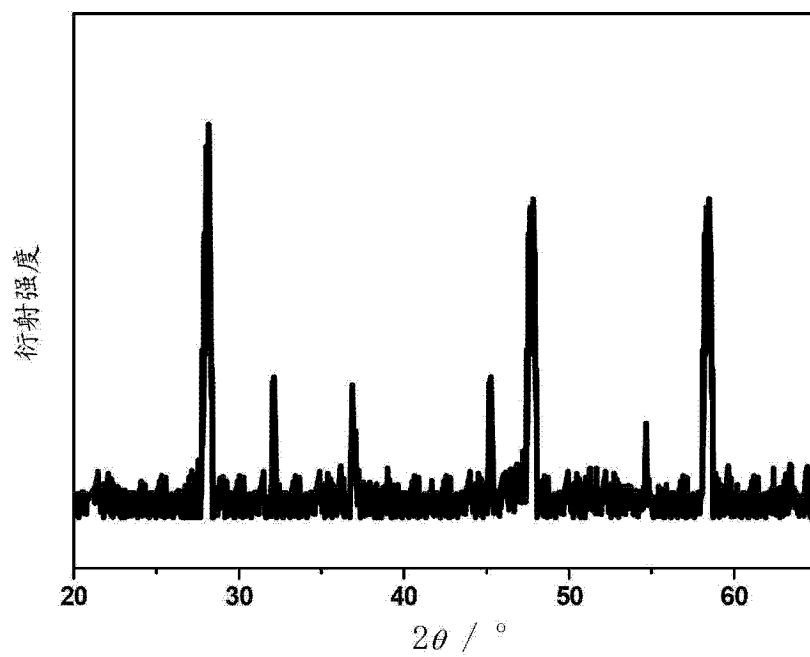


图 3

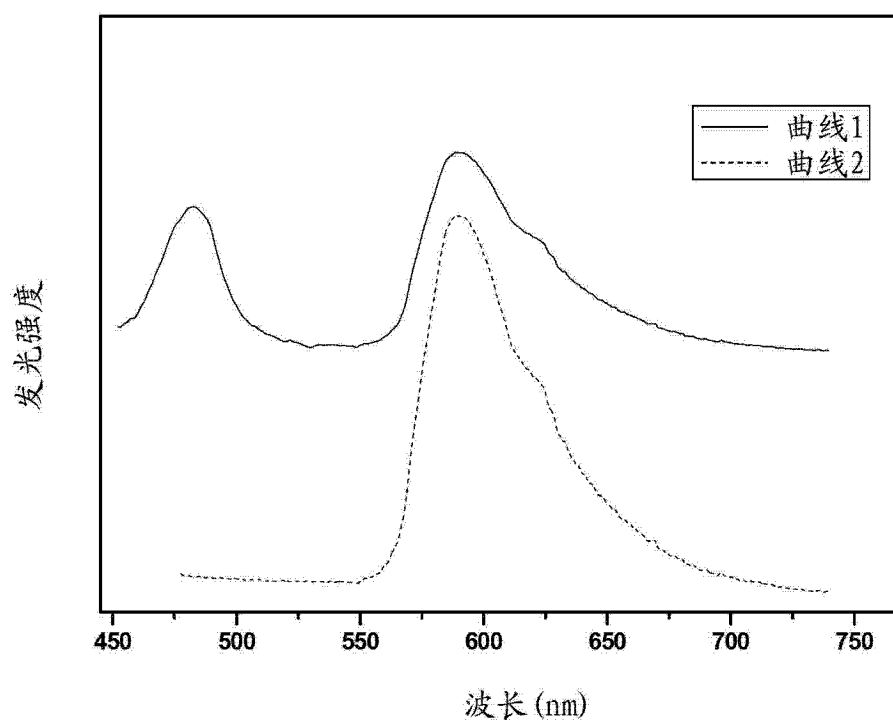


图 4

专利名称(译)	钐铋共掺杂二氧化钛上转换发光材料、制备方法及其应用		
公开(公告)号	CN104178151A	公开(公告)日	2014-12-03
申请号	CN201310196403.3	申请日	2013-05-22
[标]申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明工程有限公司		
申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明技术有限公司 深圳市海洋王照明工程有限公司		
当前申请(专利权)人(译)	海洋王照明科技股份有限公司 深圳市海洋王照明技术有限公司 深圳市海洋王照明工程有限公司		
[标]发明人	周明杰 王平 陈吉星 钟铁涛		
发明人	周明杰 王平 陈吉星 钟铁涛		
IPC分类号	C09K11/67 H01L51/54		
代理人(译)	熊永强		
外部链接	Espacenet SIPO		

摘要(译)

一种钐铋共掺杂二氧化钛上转换发光材料，具有如下化学通式的 TiO_2 ： $x\text{Tm}^{3+}$ ， $y\text{Yb}^{3+}$ ，其中， x 为0.01~0.08， y 为0.01~0.06。该钐铋共掺杂二氧化钛上转换发光材料的光致发光光谱中，钐铋共掺杂二氧化钛上转换发光材料的激发波长为578nm，得到的475nm的发光峰，是 Tm^{3+} 离子 $1\text{G}_4 \rightarrow 3\text{H}_6$ 的跃迁辐射发光，可以作为蓝光发光材料。本发明还提供该钐铋共掺杂二氧化钛上转换发光材料的制备方法及使用该钐铋共掺杂二氧化钛上转换发光材料的有机发光二极管。

