

上转换白光材料的研究进展

钟 诚¹, 毕 剑², 赖 欣², 高道江^{2*}

(1. 达州职业技术学院基础部, 四川 达州 635001;

2. 四川师范大学化学与材料科学学院, 四川 成都 610066)

摘要:综述了上转换白光材料的体系、上转换机制、制备方法,重点分析了上转换白光的调制手段与方法。基于研究现状,提出了开发新体系,提高上转换发光效率,探究新的制备与调制方法,实现可控合成特定性能的上转换白光材料的研究方向。

关键词:上转换白光; 调制方法; 发光材料; 研究进展

中图分类号: O482.31

文献标志码: A

文章编号: 0253-4320(2015)06-0034-05

Research progress of white upconversion luminescence materials

ZHONG Cheng¹, BI Jian², LAI Xin², GAO Dao-jiang^{2*}

(1. Department of Basic Education, Dazhou Vocational and Technical College, Dazhou 635001, China;

2. College of Chemistry and Materials Science, Sichuan Normal University, Chengdu 610066, China)

Abstract: The upconversion white light material systems, upconversion white light mechanism and preparation processes have been reviewed. The modulation methods for upconversion white light are particularly analyzed. On the basis of the present research status, the research directions in the future including the development of new upconversion white light material systems, the enhancement of upconversion luminescence efficiency, the exploration of new preparing and modulation methods, and the realization for the controllable synthesis of these materials with the special properties are proposed.

Key words: upconversion white light; modulation method; luminescent material; research progress

与传统白光源(白炽灯、卤钨灯、荧光灯等)相比,发光二极管(light emitting diode, LED)光源具有全固态、紧凑小巧、光效高、节能环保、寿命长、易封装等优点^[1]。

LED实现白光主要有2种方法:一是蓝光LED芯片上涂敷黄色荧光粉,蓝光与荧光粉发出的黄光互补形成白光。此方法的发射光谱不具有连续光谱特性,显色性差^[2],难以满足低色温照明的需求,发光效率也不够高;二是在紫外光或紫光LED芯片上涂敷三基色荧光粉,利用该芯片发射的紫外光(370~380 nm)或紫光(380~410 nm)激发荧光粉以获得白光发射,该方法显色性更好,但同样存在光效低的缺点。

由短波高能光子激发的荧光粉易老化,导致光衰减,缩短了其寿命,并伴随对人眼有害的紫外线成分,这些缺点使研究者们把目光转向了上转换发光材料。上转换发光具有如下优点:①可以有效降低光致电离作用引起基质材料的衰退;②不需要严格的相位匹配,对激发波长的稳定性要求不高;③输出波长具有一定的可调谐性。上转换白光材料能用商

品级廉价的近红外LED激发,通过非线性多光子过程产生红、绿、蓝三基色,以获得混合白光,具有高效、节能、绿色环保、显色性好、寿命长等优点^[3],是应用于固态光源、三维显示、生物医学荧光标记、激光器等领域的理想材料^[4-7]。

1 上转换白光材料体系

目前,研究较多的上转换白光材料为稀土掺杂的无机多晶粉体、玻璃。因为单晶的生长困难,因此稀土离子在单晶中的上转换发光过程的报道与粉体和玻璃相比也较少。Xing等^[8]采用提拉法生长了掺杂 Ho^{3+} 、 Tm^{3+} 、 Yb^{3+} 的 LiNbO_3 单晶,通过不同掺杂浓度及泵浦功率来调制白光。理想的发光材料基质应该具有低声子能量、高掺杂浓度、强稳定性等特性,常用基质的声子能量高低及稳定性强弱顺序一般为:含氧酸盐>氧化物>氟氧化物>氟化物>卤化物。部分上转换白光材料的基质见表1。

玻璃陶瓷(又称微晶玻璃),玻璃基质中包含氟化物微晶。氟化物声子能量低($\sim 500 \text{ cm}^{-1}$),上转换效率高,但其稳定性和耐化学腐蚀性差。而氧化

收稿日期:2015-04-21;修回日期:2015-04-24

基金项目:四川省教育厅重点项目(15ZA0363);四川省科技厅项目(2015JY0274)

作者简介:钟诚(1971-),男,硕士,副教授,研究方向为稀土功能材料的制备与性能, zc33315@163.com;高道江(1969-),男,博士,教授,研究方向为无机功能材料的制备与性能,通讯联系人, 028-84767968, daojianggao@126.com。

表1 部分上转换白光材料的基质

材料类别	基质类型	基质组成
多晶	氟化物	SrF ₂ ^[9] , CaF ₂ ^[10] , NaYF ₄ ^[4,11] , NaLuF ₄ ^[12] , NaGdF ₄ ^[13] , BaYF ₅ ^[14] , Sr ₂ LuF ₇ ^[15] , KY ₃ F ₁₀ ^[16]
		氧化物
	氟氧化物	Gd ₄ O ₃ F ₆ ^[19]
	含氧酸盐	LiNbO ₃ , LiTaO ₃ ^[20] , CaWO ₄ ^[21] , Gd ₆ MoO ₁₂ ^[22] , YPO ₄ ^[23]
		单晶
玻璃	氟化物	AlF ₃ -CaF ₂ -BaF ₂ -MgF ₂ ^[24]
	氟氧化物	TeO ₂ -PbF ₂ -AlF ₃ ^[25]
	铋碲酸盐	Li ₂ O-K ₂ O-BaO-Bi ₂ O ₃ -TeO ₂ ^[26]
	铝锆酸盐	Na ₂ O-MgO-Al ₂ O ₃ -GeO ₂ ^[6]
	硫卤化物	Ge-Ga-S-CsCl(CsBr) ^[7]
玻璃陶瓷	氟氧化物	SiO ₂ -Al ₂ O ₃ -NaF-YF ₃ ^[27]

物稳定性好,制备容易,成本低,但其声子能量高($>700\text{ cm}^{-1}$),上转换效率低。玻璃陶瓷使稀土离子掺杂在氟化物结晶中,氟化物微晶散布在氧化物基质中,所以玻璃陶瓷既有氟化物声子能量低的优点,又有氧化物制备简单、耐化学腐蚀性、稳定性好的优点^[28]。由于玻璃陶瓷需高温融化、成型、热处理等复杂的制造工艺,技术要求高,高质量玻璃陶瓷生产工艺及控制技术基本上被国外所垄断,国内产品的品质差、成品率低,使得高效、高品质的上转换白光玻璃陶瓷的开发与制造成为研究中亟需突破的一个难点。陈大钦等^[27]制备的透明玻璃陶瓷实现了高效的上转换白光发射。

上转换白光材料通常以掺杂一定浓度的Er³⁺、Tm³⁺或Ho³⁺、Tm³⁺等离子为发光中心,以红绿蓝三色发光带混合产生白光,为提高吸收及转换效率,往往还需掺入较高浓度的Yb³⁺作为能量传递的敏化剂。

2 上转换发光机制

在不同基质中,Yb-Er-Tm或Yb-Ho-Tm三掺体系的上转换机制不尽相同,离子的能级跃迁及发光颜色不尽相同,由于设备的误差,测得的发光波长也有一定的差异。各离子都包含了其可见光区的主发射,比如Er³⁺的发光颜色主要是524 nm(绿)、547 nm(绿)、657 nm(红),Tm³⁺的发光颜色主要是477 nm(蓝)和650 nm(红),Ho³⁺的发光颜色主要是550 nm(绿)、660 nm(红)。

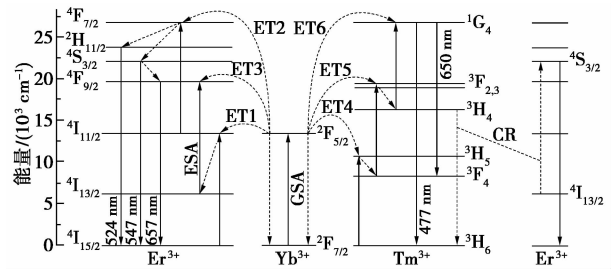


图1 Yb-Er-Tm离子能级及上转换机制

图1^[18,29]给出了Yb-Er-Tm三掺体系代表性的上转换发光机制。一般的解释^[22,29]为:Yb³⁺吸收980 nm红外激光,从²F_{7/2}基态被激发到²F_{5/2},然后返回²F_{7/2}基态,将能量传递给Er³⁺和Tm³⁺。Er³⁺的能级跃迁过程如下。依据发光强度与泵浦功率的关系以及能级匹配条件,首先,通过基态吸收(GSA),Er³⁺从⁴I_{15/2}被激发到⁴I_{11/2}能级;然后,部分⁴I_{11/2}能级的Er³⁺通过激发态吸收(ESA)被激发到⁴F_{7/2}能级,布居到⁴F_{7/2}的Er³⁺快速无辐射弛豫到低能带隙的²H_{11/2}和⁴S_{3/2}能级;最后,Er³⁺从²H_{11/2}和⁴S_{3/2}能级辐射跃迁到基态能级⁴I_{15/2},分别发出524、547 nm的绿光。中心为657 nm的红光发射来自于Er³⁺从⁴F_{9/2}能级到基态⁴I_{15/2}能级的辐射跃迁。⁴F_{9/2}能级的Er³⁺来源于2部分:一部分是⁴S_{3/2}能级的Er³⁺无辐射弛豫到⁴F_{9/2}能级,另一部分是⁴I_{11/2}能级的Er³⁺无辐射弛豫到⁴I_{13/2}能级,再通过激发态吸收被激发到⁴F_{9/2}能级。Er³⁺除了524、547、657 nm的可见光外,在某些基质中,还能检测到407 nm的微弱紫光(²H_{9/2}→⁴I_{15/2})^[4]。

Tm³⁺的跃迁过程如下:Tm³⁺通过能量传递过程从基态³H₆激发到³H₅能级,然后快速弛豫到³F₄能级;再从³F₄能级被激发到³F_{2,3}能级,然后弛豫到低的压稳态³H₄能级,再从³H₄能级被激发到¹G₄能级。¹G₄能级的Tm³⁺辐射跃迁到³F₄能级和基态³H₆,分别发出650 nm的红光及477 nm的蓝光。蓝光强度通常远大于红光强度,说明从¹G₄→³H₆的Tm³⁺要明显多于从¹G₄→³F₄的Tm³⁺。在某些基质中,Tm³⁺间发生能级交叉弛豫(CR,³F₂+³H₄→³H₆+¹D₂),布居到¹D₂能级的Tm³⁺跃迁到³F₄能级,发出451 nm的蓝光,布居到³F_{2,3}能级的Tm³⁺跃迁回³H₆基态能级,发出696 nm的红光^[4]。

当Tm³⁺与Er³⁺掺杂的浓度较大,致使离子间距缩小,Tm³⁺的³H₄与Er³⁺的⁴I_{13/2}2个亚稳态能级之间易发生快速交叉弛豫过程³H₄(Tm)+

$^4I_{13/2}(\text{Er}) \rightarrow ^3H_6(\text{Tm}) + ^4S_{3/2}(\text{Er})$, 这将会增强 Er^{3+} 的绿光发射^[18,20]。

图 2^[21] 给出了 Yb-Ho-Tm 三掺体系代表性的上转换发光机制。 Ho^{3+} 的上转换机制^[4,11] 如下: Ho^{3+} 吸收 Yb^{3+} 传递的能量从基态 5I_8 被激发到 5I_6 能级,部分无辐射弛豫到 5I_7 能级,再吸收能量被激发到 5F_5 能级。部分 5I_6 能级的 Ho^{3+} 吸收能量,被激发到 $^5S_2/^5F_4$ 能级,部分 $^5S_2/^5F_4$ 能级的 Ho^{3+} 辐射跃迁回基态 5I_8 能级,发出 550 nm 的绿光,另一部分 $^5S_2/^5F_4$ 能级的 Ho^{3+} 则无辐射弛豫到 5F_5 能级。 5F_5 能级的 Ho^{3+} 跃迁回基态 5I_8 能级,发出 660 nm 的红光。在某些基质中,还可检测到 Ho^{3+} 的 485 nm 微弱蓝光 ($^5F_3 \rightarrow ^5I_8$) 和 750 nm 的近红外光 ($^5I_4 \rightarrow ^5I_8$)^[4]。

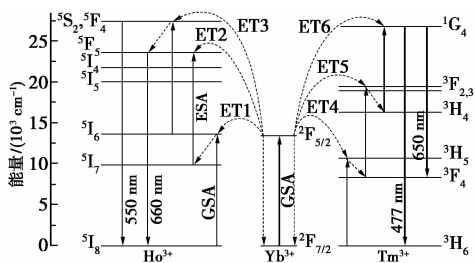


图 2 Yb-Ho-Tm 离子能级及上转换机制

由于稀土离子的能级结构、基质玻璃的透明性以及玻璃基质与稀土离子之间的相互作用,使得单一稀土离子掺杂白光材料的获取非常困难。硫卤化物玻璃具有低声子能^[30]、良好的透明性。由于碱卤化物的加入,使得掺杂稀土离子局部环境改变,进一步降低了声子能量,能增强上转换发光强度,并且生成新的上转换发光带。Zhang 等^[7] 发现在 Ge-Ga-S-CsX (X = Cl, Br, I) 玻璃中掺入 Ho^{3+} , Ho^{3+} 在 900 nm ($\text{Ho}^{3+}: ^5I_8 \rightarrow ^5I_5$) 处有吸收。3 个可见发射带中心分别位于 489 nm ($^5F_3 \rightarrow ^5I_8$)、546 nm ($^5S_2, ^5F_4 \rightarrow ^5I_8$)、660 nm ($^5F_5 \rightarrow ^5I_8, ^5F_3 \rightarrow ^5I_7$)。含 CsCl 与 CsBr 的玻璃基质能观察到明亮的白光,含 CsI 的玻璃基质蓝发射相对较弱,观察到微黄色光。其上转换机制如图 3 所示。

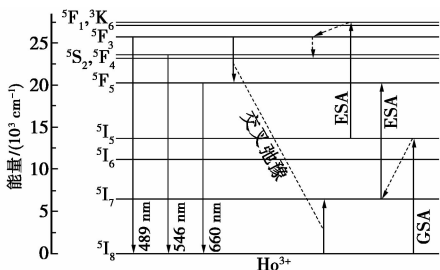


图 3 Ho^{3+} 的离子能级及上转换机制

在 900 nm 激光激发下,通过两步激发态吸收 ($^5I_8 \rightarrow ^5I_5, ^5I_5 \rightarrow ^5F_1, ^3K_6$), Ho^{3+} 被布居到 $^5F_1, ^3K_6$ 能级,随后的多声子弛豫使 Ho^{3+} 跃迁到 5F_3 以及 $^5S_2, ^5F_4$ 能级, $^5F_3 \rightarrow ^5I_8$ 发出蓝光, $^5S_2, ^5F_4 \rightarrow ^5I_8$ 发出绿光, Ho^{3+} 布居到 5F_5 能级来自于 3 种途径: $^5S_2, ^5F_4$ 弛豫、激发态吸收 ($^5I_7 \rightarrow ^5F_5$)、交叉弛豫 ($^5F_3, ^5I_8 \rightarrow ^5F_5, ^5I_7$), $^5F_5 \rightarrow ^5I_8$ 发出红光。研究还发现,与稀土离子共掺玻璃相比, Ho^{3+} 单掺硫卤化物玻璃激发功率的变化几乎不影响蓝绿红三色光的强度比,白光 CIE (Commission Internationale de L' Eclairage, 国际照明委员会) 色坐标很稳定,不受激发功率的影响。

3 上转换白光材料的制备技术

从制备技术来看,软化学合成法可在温和条件下缓慢反应,易于实现对其化学反应过程、路径和机理的控制,从而可以根据条件,对产物的组分和结构进行设计,进而达到“剪裁”其理化性质的目的。上转换白光微纳米粉体多采用水热-溶剂热法、共沉淀法、低热固相法等软化学法。如水热-溶剂法制备了 CaF_2 ^[10]、 NaYF_4 ^[4,11]、 NaGdF_4 ^[13]、 BaYF_5 ^[14]、 Sr_2LuF_7 ^[15]、 KY_3F_{10} ^[16]、 Lu_2O_3 ^[17]、 YPO_4 ^[23]、共沉淀法制备了 SrF_2 ^[9]、 $\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6$ ^[19], 湿化学路线制备了 Gd_2O_3 ^[5], 固相法制备了 LiNbO_3 、 LiTaO_3 ^[20]、 CaWO_4 ^[21]、 $\text{Gd}_6\text{MoO}_{12}$ ^[22], 熔盐法制备了 NaLuF_4 ^[12]。制备的粉体包括纳米晶^[10,15-16,19]、纳米棒^[4,11]、纳米管^[5,23]等。单晶的制备多采用提拉法,如 LiNbO_3 ^[8]。玻璃的制备一般采用高温熔融法,如 $\text{AlF}_3 - \text{CaF}_2 - \text{BaF}_2 - \text{MgF}_2$ ^[24]、 $\text{TeO}_2 - \text{PbF}_2 - \text{AlF}_3$ ^[25]、 $\text{Ge} - \text{Ga} - \text{S} - \text{CsX}$ (X = Cl, Br, I)^[7]、 $\text{SiO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{NaF} - \text{YF}_3$ ^[27]。

在微纳米多晶粉体的制备研究中,少见溶胶-凝胶法、微乳液法、微波辅助合成法、前驱体法等软化学法的报道,另外,微纳米薄膜、微晶玻璃、复合核壳结构这些具有特殊性能、特定用途的上转换白光材料的制备研究也较少,这些都可以成为研究方向。未来的材料制备技术,应朝着绿色环保、简便高效的方向发展,朝着更精细化调控材料性能的方向发展,满足各种材料对组分、结构、形貌、粒径、分散性、性能、稳定性、机械强度等的要求,实现定制合成、可控合成。

4 上转换白光的调制方法及研究进展

蓝、绿、红三色等能混合白光在 CIE 色度图上的计算坐标点为(0.33,0.33),色温约为 5 600 K,在此

坐标附近形成白光区,随着色温的增大,颜色从暖白到冷白。如图4所示。

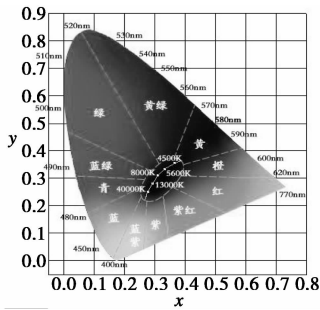


图4 CIE 1931 色度图

为获得蓝绿红混合白光,通常采用三组分掺杂系统(Yb^{3+} 、 Er^{3+} 和 Tm^{3+})或者(Yb^{3+} 、 Ho^{3+} 和 Tm^{3+}),红发射在630~700 nm(Er^{3+})或640~680 nm(Ho^{3+}),绿发射在510~560 nm(Er^{3+})或530~560 nm(Ho^{3+}),蓝发射在450~490 nm(Tm^{3+})。也有采用 Ho^{3+} 单掺硫卤化物玻璃,在900 nm红外激光泵浦下成功调制出白光的报道^[7]。对白光的调制,其实就是对蓝绿红三基色光波长与强度的调节,混合光颜色既受到离子掺杂种类、浓度的影响,一般还受到泵浦功率的影响,这就为白光的调制提供了多种手段,从已有的文献来看,对白光的调制,主要是从这2方面来进行的。表2为研究得出的上转换白光材料中的稀土离子掺杂比及CIE计算色坐标。可以看出,基质不同,稀土离子的掺杂浓度有较大差异,其掺杂浓度受到基质离子半径、浓度淬灭效应等多种因素的影响,得到的CIE坐标都接近于等能白光的CIE坐标(0.33,0.33)。

表2 部分上转换白光材料的掺杂比及CIE色坐标

基质	掺杂离子比(摩尔分数)	CIE坐标
SrF_2 ^[9]	$\text{Yb}^{3+}:\text{Tm}^{3+}:\text{Er}^{3+}=20\%:0.5\%:1\%$	(0.308,0.332)
CaF_2 ^[10]	$\text{Yb}^{3+}:\text{Tm}^{3+}:\text{Er}^{3+}=10\%:0.5\%:1\%$	(0.31,0.34)
NaYF_4 ^[4]	$\text{Yb}^{3+}:\text{Tm}^{3+}:\text{Ho}^{3+}=25\%:0.2\%:0.2\%$	(0.318,0.335)
NaGdF_4 ^[13]	$\text{Yb}^{3+}:\text{Tm}^{3+}:\text{Er}^{3+}=50\%:0.3\%:0.05\%$	(0.342,0.331)
Lu_2O_3 ^[17]	$\text{Yb}^{3+}:\text{Tm}^{3+}:\text{Er}^{3+}=3\%:0.2\%:0.4\%$	(0.3456,0.3179)
$\text{Gd}_4\text{O}_3\text{F}_6$ ^[19]	$\text{Yb}^{3+}:\text{Tm}^{3+}:\text{Er}^{3+}=20\%:1\%:1\%$	(0.33,0.34)
LiTaO_3 ^[20]	$\text{Yb}^{3+}:\text{Tm}^{3+}:\text{Er}^{3+}=20\%:1\%:1\%$	(0.33,0.33)
YPO_4 ^[23]	$\text{Yb}^{3+}:\text{Tm}^{3+}:\text{Ho}^{3+}=20\%:0.5\%:0.5\%$	(0.32,0.37)
LiNbO_3 ^[8]	$\text{Yb}^{3+}:\text{Tm}^{3+}:\text{Ho}^{3+}=2\%:0.4\%:0.05\%$	(0.33,0.41)
$\text{TeO}_2-\text{PbF}_2-\text{AlF}_3$ 玻璃 ^[25]	$\text{Yb}^{3+}:\text{Tm}^{3+}:\text{Er}^{3+}=5\%:0.5\%:0.2\%$	(0.353,0.308)

Li等^[4]详细讨论比较了 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm},\text{Er}$ 与

$\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm},\text{Ho}$ 纳米棒受泵浦功率调节白光的机理与特性。图5为 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm},\text{Ho}$ 不同泵浦功率下的发射光谱,插图中箭头方向为色坐标随泵浦功率增大的变化趋势。研究表明,低泵浦功率有利于双光子的红绿发射的吸收,高泵浦功率有利于三光子或四光子的蓝发射的吸收,增大泵浦功率,模拟白光色坐标将向蓝光区偏移。原因是 Tm^{3+} 的蓝发射比 Er^{3+} 、 Ho^{3+} 的绿红发射增加更快。通过泵浦功率宽范围地调节白光发射,是掺杂稀土离子种类、浓度调节外的另一有效途径,但需注意,过高的泵浦功率会引发离子吸收的饱和效应。

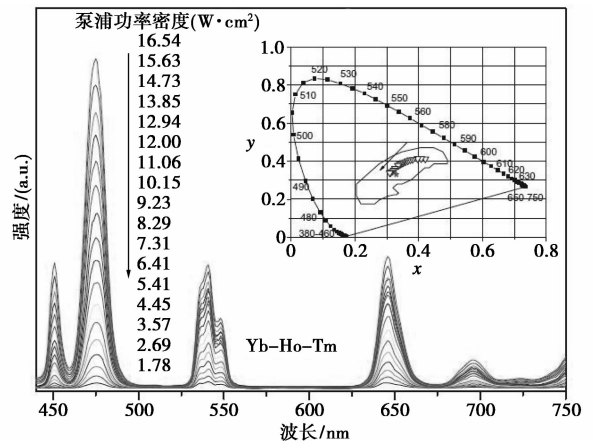


图5 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Tm},\text{Ho}$ 不同泵浦功率下的发射光谱图

Yang等^[11]采用油酸为稳定剂,以水热方式合成了六方相的 $\text{NaYF}_4:\text{Yb},\text{Ho},\text{Tm}$ 纳米棒,上转换白光由 Tm^{3+} 发射的450 nm($^1\text{D}_2 \rightarrow ^3\text{F}_4$)和475 nm($^1\text{G}_4 \rightarrow ^3\text{H}_6$)蓝光, Ho^{3+} 发射的545 nm($^5\text{S}_2/^5\text{F}_4 \rightarrow ^5\text{I}_8$)绿光, Tm^{3+} 发射的650 nm($^3\text{F}_2 \rightarrow ^3\text{H}_6$)、695 nm($^3\text{F}_3 \rightarrow ^3\text{H}_6$)红光, Ho^{3+} 发射的650 nm($^5\text{F}_5 \rightarrow ^5\text{I}_8$)红光组成。色坐标显示,随着泵浦功率的增加,白光向蓝色区域偏移,可实现宽范围白光调节。

Pang等^[16]发现 $\text{K}_3\text{YF}_{10}:\text{Yb},\text{Er},\text{Tm}$ 白光材料对泵浦功率不敏感。Zheng等^[5]发现 $\text{Gd}_2\text{O}_3:\text{Yb},\text{Er},\text{Tm}$ 纳米管随着激发功率在20~200 W/cm²范围变化,CIE色坐标在白光区轻微移动。于晓波等^[26]在铋碲酸盐玻璃中掺入Yb-Tm-Ho,发现随着激发功率的增大,样品色坐标向左下方移动,当激发功率为913 mW时,色坐标为(0.321,0.333),接近于等能白光。

Sun等^[22]通过高温固相法制备了 $\text{Gd}_6\text{MoO}_{12}:\text{Yb},\text{Er},\text{Tm}$ 及 $\text{Gd}_6\text{MoO}_{12}:\text{Li},\text{Yb},\text{Er},\text{Tm}$ 荧光粉。对比研究发现, Li^+ 掺入后, $\text{Gd}_6\text{MoO}_{12}:\text{Yb},\text{Er},\text{Tm}$ 的

CIE 色坐标从蓝区移向白区。加入的 Li^+ 大大增强了红绿上转换发射,从而产生白光,这表明 Li^+ 是一种有效的白光调节掺杂剂。

Zhang 等^[7]制备了 Ho 单掺的 Ge-S-CsCl (CsBr) 硫卤化物玻璃,在 900 nm 红外激光激发下,能发出明亮的由蓝、绿、红组成的白光。计算的色坐标显示,发光接近于自然白光。 Ho^{3+} 离子周围的低声子能和短紫外剪裁边导致强烈的蓝发射,同时增强了绿和红发射,白光 CIE 色坐标依赖于激发强度。

5 研究展望

由于上转换白光材料在光源、显示、激光器、生物医学等方面的应用价值,以及绿色、节能、环保等优势,使其具有巨大的研究价值,基于目前的研究现状,未来的上转换白光材料,可从以下几方面突破。

(1) 上转换发光效率一直是阻碍其实用化的瓶颈,高效上转换白光发射透明玻璃陶瓷^[27]的上转换效率仅为 0.1%。发现更稳定的、具有更低声子能量和更大吸收截面的高掺杂基质,对材料进行包覆以形成复合核壳结构,减少或消除其表面缺陷,提高上转换的量子产率及发光效率,从而突破白光上转换材料的应用瓶颈。

(2) 更精准、更简便地调制白光,探索更多更适于应用的材料体系、制备与调制方法,实现白光色度、色温等属性的有效调控。

(3) 研究泵浦功率对蓝绿红三色发射强度及峰值的影响,实现白光颜色及亮度的调节。

(4) 研究新基质、掺杂离子种类、数量及掺杂浓度,扩大上转换白光材料范围。

(5) 根据需要,可控合成具有特定结构、形貌、粒径的上转换白光微纳米材料。

(6) 研究上转换发光机制,发现新的白光调制手段与方法。

参考文献

- [1] Chen W Q, Jo D S, Song Y H, *et al.* Synthesis and photoluminescence properties of YAG:Ce³⁺ phosphor using a liquid-phase precursor method[J]. *Journal of Luminescence*, 2014, 147:304-309.
- [2] Uchida Y, Tagchi T. Lighting theory and luminous characteristics of white light-emitting diodes [J]. *Optical Engineering*, 2005, 44 (12):124003.
- [3] Mahalingam V, Mangiarini F, Vetrone F, *et al.* Bright white upconversion emission from Tm³⁺/Yb³⁺/Er³⁺-doped Lu₃Ga₅O₁₂ nanocrystals[J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2008, 112 (46): 17745-17749.
- [4] Li J J, Yang L W, Zhang Y Y, *et al.* Pump-power tunable white up-

conversion emission in lanthanide-doped hexagonal NaYF₄ nanorods [J]. *Optical Materials*, 2011, 33 (6):882-887.

- [5] Zheng K Z, Zhang D S, Zhao D, *et al.* Bright white upconversion emission from Yb³⁺, Er³⁺, and Tm³⁺-codoped Gd₂O₃ nanotubes [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2010, 12 (27):7620-7625.
- [6] Liu X, Chen B J, Yue E, *et al.* White upconversion luminescence in Tm³⁺/Ho³⁺/Yb³⁺ triply doped K⁺-Na⁺ ion-exchanged aluminum germanate glass channel waveguide[J]. *Optical Materials*, 2013, 35 (3):590-595.
- [7] Zhang J H, Liu C, Tao H Z, *et al.* White upconversion luminescence generation from Ho³⁺ singly doped chalcogenide glasses[J]. *Materials Research Bulletin*, 2014, 55:102-105.
- [8] Xing L L, Xu Y L, Wang R, *et al.* Controllable and white upconversion luminescence in LiNbO₃:Ln³⁺ (Ln = Ho, Yb, Tm) single crystals[J]. *Chemical Physics Letters*, 2013, 577(9):53-57.
- [9] Rozhnova J L, Luginina A A, Voronov V V, *et al.* White light luminescence based on Yb³⁺/Er³⁺/Tm³⁺-coactivated strontium fluoride powders[J]. *Materials Chemistry and Physics*, 2014, 148 (1/2):201-207.
- [10] 曹春燕. 稀土掺杂 CaF₂ 上转换白光研究[J]. 井冈山学院学报:自然科学版, 2009, 30(6):14-16, 24.
- [11] Yang L W, Han H L, Zhang Y Y, *et al.* White Emission by Frequency Up-Conversion in Yb³⁺-Ho³⁺-Tm³⁺ Triply Doped Hexagonal NaYF₄ Nanorods [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2009, 113 (44):18995-18999.
- [12] Niu N, Yang P P, He F, *et al.* Tunable multicolor and bright white emission of one-dimensional NaLuF₄:Yb³⁺, Ln³⁺ (Ln = Er, Tm, Ho, Er/Tm, Tm/Ho) microstructures [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22:10889-10899.
- [13] 李艳红, 臧国凤, 张星傲. NaGdF₄:Er³⁺, Tm³⁺, Yb³⁺ 发光粉的制备及上转换白光发射[J]. 光电子·激光, 2014, 25(7):1350-1354.
- [14] Zhang C M, Ma P A, Li C X, *et al.* Controllable and white upconversion luminescence in BaYF₅:Ln³⁺ (Ln = Yb, Er, Tm) nanocrystals [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(3):717-723.
- [15] Gong L J, Ma M, Xu C F, *et al.* Multicolor upconversion emission of dispersed ultrasmall cubic Sr₂LuF₇ nanocrystals synthesized by a solvothermal process [J]. *Journal of Luminescence*, 2013, 134:718-723.
- [16] Pang T, Cao W H, Xing M M, *et al.* Design and achieving mechanism of upconversion white emission based on Yb³⁺/Tm³⁺/Er³⁺ tri-doped KY₃F₁₀ nanocrystals [J]. *Optical Materials*, 2011, 33 (3):485-489.
- [17] Yang J, Zhang C M, Peng C, *et al.* Controllable Red, Green, Blue (RGB) and Bright White Upconversion Luminescence of Lu₂O₃:Yb³⁺/Er³⁺/Tm³⁺ Nanocrystals through Single Laser Excitation at 980 nm [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2009, 15 (18):4649-4655.
- [18] Chen G Y, Liu Y, Zhang Y G, *et al.* Bright white upconversion luminescence in rare-earth-ion-doped Y₂O₃ nanocrystals[J]. *Applied Physics Letters*, 2007, 91:133103.

塔顶形成的苯与水、IPA 三元共沸物送回塔 II。该生产工艺能耗较高,且产品中仍然残留质量分数 0.5% 的苯溶剂无法除去^[3],在生产过程中容易造成人员中毒和环境污染的问题,产品使用范围受到限制。

一些学者针对传统共沸精馏工艺中苯作为共沸剂的弊端,开始采用环己烷作为 IPA-水共沸精馏分离工艺的替代共沸剂^[3],虽然缓解了苯共沸剂的环境污染问题,但效率低于苯溶剂。李军等^[4]针对能耗大的问题,提出了隔壁共沸精馏塔工艺,采用 Aspen Plus 对 IPA 脱水流程进行了模拟计算,结果表明,隔壁共沸塔减轻了常规流程中脱水塔内 IPA 的返混现象,同时较常规共沸精馏工艺减少 1 个精馏塔,使工艺流程的能耗减少了 14.56%,同时也降低了设备投资费用。

1.2 萃取精馏

实现萃取精馏操作的关键在于萃取剂的选择,选择合适的萃取剂是提高萃取精馏生产能力及降低能耗的有效手段。刘凡等^[5]比较了不同萃取剂对 IPA-水体系的气液平衡性质的影响,发现乙二醇不但能使 IPA-水共沸组成消失,而且所用萃取剂乙二醇的浓度较低,萃取效果较为理想。为了进一步提高乙二醇溶剂的萃取效果,Lei 等^[6]在萃取剂乙二醇中加入乙二醇钾进行强化操作,设计了四塔联合萃取精馏精制工艺,工艺流程如图 2 所示,首先 IPA-水混合物进入塔 I 进行普通精馏,得到的共沸混合物进入塔 II 进行萃取精馏,塔底得到的水和萃取剂的混合物进入塔 III 进行分离,塔顶的轻组分进入塔 IV 进行回收,剩余的共沸组分返回塔 II,研究发

现,在原料溶剂比为 1:1 时,最终得到的 IPA 质量分数达到 96.0%。

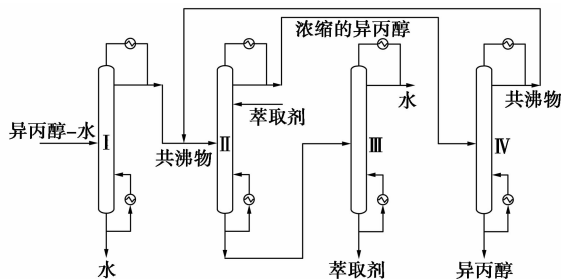


图 2 萃取精馏精制 IPA 工艺流程

2 膜分离法

膜分离技术作为近几年中新发展起来的一种绿色、经济的分离技术,具有设计灵活、能耗低、可控性强等优点。采用膜分离技术分离 IPA 的能耗比精馏技术分离同样纯度 IPA 的能耗低 87%^[7],而膜分离技术也可以解决产品中共沸剂或萃取剂的残留,作为一种分离有机溶剂和水的工艺技术,具有工业化的潜质^[8-9]。

2.1 膜分离工艺

目前应用于 IPA-水体系分离的膜分离技术主要为渗透气化工工艺。渗透气化工工艺是液体混合物在组分蒸汽分压差的推动下,利用不同组分通过分离膜的溶解和扩散速率的不同而实现分离的过程。膜后透过物为蒸汽,通过真空冷凝蒸汽等方法,来保持膜后侧较低的组分分压,使特定组分渗透操作不断进行。

(上接第 38 页)

- [19] Passuello T, Piccinelli F, Pedroni M, *et al.* White light upconversion of nanocrystalline Er/Tm/Yb doped tetragonal $Gd_4O_3F_6$ [J]. *Optical Materials*, 2011, 33(4): 643-646.
- [20] Shi L S, Li C F, Shen Q Y, *et al.* White upconversion emission in $Er^{3+}/Yb^{3+}/Tm^{3+}$ codoped $LiTaO_3$ polycrystals [J]. *Journal of Alloys and Compounds*, 2014, 591: 105-109.
- [21] Xu Y L, Wang Y L, Shi L S, *et al.* Bright white upconversion luminescence in $Ho^{3+}/Yb^{3+}/Tm^{3+}$ triple doped $CaWO_4$ polycrystals [J]. *Optics & Laser Technology*, 2013, 54: 50-52.
- [22] Sun J Y, Xue B, Du H Y. White upconversion emission in $Li^+/Yb^{3+}/Tm^{3+}/Er^{3+}$ -doped Gd_6MoO_{12} phosphors [J]. *Optics Communications*, 2013, 298/299: 37-40.
- [23] 占世平, 高永毅, 黄海, 等. $YPO_4: Ho^{3+}, Yb^{3+}, Tm^{3+}$ 微纳米管的合成及上转换白光发射 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(10): 2642-2646.
- [24] Pang T, Cao W H, Xing M M, *et al.* Blue and white upconversion emissions of rare-earth ions-doped oxyfluoride phosphors [J]. *Physi-*

ca B: Condensed Matter, 2010, 405(9): 2216-2219.

- [25] Ming C G, Song F, Ren X B, *et al.* $Tm^{3+}/Er^{3+}/Yb^{3+}$ tri-doped $TeO_2-PbF_2-AlF_3$ glass for white-light-emitting diode [J]. *Optics Communications*, 2013, 304: 80-82.
- [26] 于晓波, 王乃芹, 赵昕, 等. $Tm^{3+}/Ho^{3+}/Yb^{3+}$ 掺杂铋碲酸盐玻璃上转换白光 [J]. *光学学报*, 2010, 30(7): 1926-1930.
- [27] 陈大钦, 王元生, 余运龙, 等. 高效上转换白光发射透明玻璃陶瓷 [J]. *激光与光电子学进展*, 2008, 45(2): 21.
- [28] 张晓光, 任国仲, 杨槐. Ho^{3+}/Yb^{3+} 共掺杂玻璃陶瓷 $50SiO_2-50PbF_2$ 的上转换及中红外发光特性 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, 34(8): 2060-2063.
- [29] Peng S X, Yang F J, Wu L B, *et al.* Multicolor upconversion emission and energy transfer mechanism in $Er^{3+}/Tm^{3+}/Yb^{3+}$ codoped tellurite glasses [J]. *Journal of Quantitative Spectroscopy & Radiative Transfer*, 2014, 147: 155-163.
- [30] Suyver J F, Aebischer A, Biner D, *et al.* Novel materials doped with trivalent lanthanides and transition metal ions showing near-infrared to visible photon upconversion [J]. *Optical Materials*, 2005, 27(6): 1111-1130. ■