

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C03C 3/066

C03C 3/068 C03C 4/00

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01118256.3

[43]公开日 2001年10月17日

[11]公开号 CN 1317456A

[22]申请日 2001.5.25 [21]申请号 01118256.3
[71]申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130022 吉林省长春市人民大街159号
[72]发明人 苏 锵 李成宇 吕玉华

[74]专利代理机构 中国科学院长春专利事务所
代理人 曹桂珍

权利要求书1页 说明书6页 附图页数0页

[54]发明名称 硼硅锌红色、绿色、黄色长余辉玻璃的制备方法

[57]摘要

本发明属于硼硅锌红色、绿色、黄色长余辉玻璃的制备方法。该方法选择二氧化硅,三氧化二硼,碳酸锌或氧化锌为玻璃基质,单独掺入锰(Ⅱ)离子或共掺锰(Ⅱ)和钐(Ⅲ)离子,经研磨混匀后,恒温处理均可得到红色长余辉玻璃;对该红色长余辉玻璃进行热处理后可得到绿色和黄色长余辉玻璃。红色长余辉玻璃用照度为400勒克斯的水银灯照射20分钟后,余辉可达12小时;绿色和黄色长余辉玻璃用照度为400勒克斯的水银灯照射20分钟后,余辉长达72小时。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种硼硅锌红色、绿色、黄色长余辉玻璃的制备方法，是将玻璃基质和掺杂组分研磨混匀后，在高温炉中于空气气氛下在 1350℃—1500℃恒温 0.5 小时—2 小时，玻璃液出炉后有两种热处理方式可得到红色长余辉玻璃：第一种是在 0 至 150℃之间淬火；第二种是在 150℃至 400℃之间退火，其特征在于选择的玻璃基质摩尔百分比组成为：二氧化硅：10%—20%，三氧化二硼：15%—25%，碳酸锌或氧化锌：55%—65%；在玻璃基质中单独掺入二价锰离子，掺入的二价锰离子的摩尔百分含量为 0.01%—0.1%；或共掺三氧化二钐和二价锰离子，掺入三氧化二钐的摩尔百分含量为 0.01%—0.7%，二价锰离子的摩尔百分含量为 0.01%—0.1%；得到红色长余辉玻璃后，将其在 600℃—850℃之间恒温 0.5 小时—6 小时，得到黄色长余辉玻璃；将红色长余辉玻璃在 600℃—850℃之间恒温 18 小时—72 小时，得到绿色长余辉玻璃。

说 明 书

硼硅锌红色、绿色、黄色长余辉玻璃的制备方法

本发明属于单掺锰（II）与共掺钐（III）、锰（II）的 $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 红色绿色、黄色长余辉玻璃的制备方法。

目前，国内外报道的长余辉材料绝大部分是多晶粉末，关于长余辉玻璃的报道仅限于发射绿色余辉的绿色长余辉玻璃，而发射红色余辉的红色长余辉玻璃从未见报道。红色长余辉玻璃作为一种新型材料，在建筑，节能，医疗器械，航空，紧急照明，美术工艺品等方面有着广泛的用途。通过对该红色长余辉玻璃进行处理，可得到同体系的绿色长余辉玻璃和黄色长余辉玻璃。

1999年86卷第7期的《应用物理》第3729至3733页，发表了题目为“铽激活铝酸钙玻璃的长余辉发光”的文章。文中介绍了一种铝酸钙玻璃，这种玻璃的摩尔组成是：59%的氧化钙，27%的三氧化二铝，7%的氧化镁，7%的二氧化硅，0.1%的七氧化四铽。生成条件是首先将上述配比的玻璃料混匀后，在空气气氛下，先在 1200°C 烧结1小时，而后在刚玉坩埚中于 1450°C 恒温0.5小时，原料融化生成玻璃液，把玻璃液倒在不锈钢板上淬火得到玻璃；将得到的玻璃放入石墨坩埚，盖上石墨盖，在 1550°C 恒温4小时使玻璃被还原后，用不锈钢板淬火，或在 800°C 退火，最终得到所需玻璃。用254纳米荧光灯照射该玻璃10分钟后，移去荧光灯，玻璃有绿色余辉现象，该余辉可持续2小时。但该方法分三步来获得产品，工艺较复杂，成本较高。

本发明的目的是提供一种硼硅锌红色、绿色、黄色长余辉玻璃的制备方法。该方法选择二氧化硅，三氧化二硼，碳酸锌或氧化锌为玻璃基质，单独

掺入锰(II)离子或共掺锰(II)和钐(III)离子,经研磨混匀后,恒温处理均可得到红色长余辉玻璃;对该红色长余辉玻璃进行热处理后可得到绿色和黄色长余辉玻璃。红色长余辉玻璃用照度为400勒克斯的水银灯照射20分钟后,余辉可达12小时;绿色和黄色长余辉玻璃用照度为400勒克斯的水银灯照射20分钟后,余辉长达72小时。

长余辉现象的产生是由于掺杂引起缺陷能级的产生,在激发阶段,缺陷能级捕获空穴或电子,当激发完成后,这些电子和空穴由于热运动而缓慢释放,将能量传递给发光中心,从而产生长余辉现象。当单独掺入锰(II)离子或同时掺入锰(II)和钐(III)离子时,在光致激发下, $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-ZnO}$ 玻璃中产生色心,从而产生具有合适深度的陷阱,热释光谱峰宜在 50°C 附近;陷阱可用以存储电子和空穴,当陷阱深度太深时,电子和空穴不能从陷阱中释放出来,而当陷阱深度太浅时,电子和空穴被释放的速度则太快,这两种情况都不利于长余辉现象的产生。在室温下,在单掺锰(II)离子时,由色心所产生的陷阱能级中的电子和空穴能够从陷阱能级中缓慢地释放到 Mn^{2+} 的 ${}^4\text{T}_1(\text{G})$ 激发态上,然后发生 ${}^4\text{T}_1(\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1$ 跃迁。当 Mn^{2+} 处于六配位环境中时,发射红色长余辉,发射峰在613 nm;当 Mn^{2+} 处于四配位环境中时,发射绿色长余辉,发射峰在520 nm;当处于四配位和六配位环境的 Mn^{2+} 离子成一定的比例时,玻璃发射黄色余辉,发射峰是位于500nm和600nm之间的宽峰。共掺锰(II)和钐(III)离子时,由色心所产生的陷阱能级中的电子和空穴能够在室温下从陷阱能级中缓慢地释放到 Sm^{3+} 和 Mn^{2+} 的激发态上,再发生从 Sm^{3+} 的 ${}^4\text{G}_{5/2}$ 激发态至基态 ${}^6\text{H}_{7/2}$ 的跃迁和 Mn^{2+} 的 ${}^4\text{T}_1(\text{G}) \rightarrow {}^6\text{A}_1$ 跃迁,从而可使 Sm^{3+} 发射红色长余辉荧光,发射峰在603nm;但是玻璃的余辉由 Mn^{2+} 离子所处的配位环境决定: Mn^{2+} 离子处于六配位环境时,玻璃余辉是红色; Mn^{2+} 离子处于四配位

环境时，玻璃余辉是绿色；当处于四配位和六配位环境的 Mn^{2+} 离子成一定比例时，玻璃余辉是黄色。

本发明选择的玻璃基质摩尔百分比组成为：二氧化硅：10%—20%，三氧化二硼：15%—25%，碳酸锌或氧化锌：55%—65%；在玻璃基质中单独掺入二价锰离子，掺入的二价锰离子的摩尔百分含量为 0.01%—0.1%；或共掺三氧化二钐和二价锰离子，掺入三氧化二钐的摩尔百分含量为 0.01%—0.7%，二价锰离子的摩尔百分含量为 0.01%—0.1%。将玻璃基质和掺杂组分研磨混匀后，加入氧化铝坩埚中，在高温炉中于空气气氛下在 1350°C—1500°C 恒温 0.5 小时—2 小时，玻璃液出炉后有两种热处理方式可得到红色长余辉玻璃：第一种是在 0 至 150°C 之间淬火；第二种是在 150°C 至 400°C 之间退火。得到红色长余辉玻璃后，将其在 600°C—850°C 之间恒温 0.5 小时—6 小时，得到黄色长余辉玻璃；将红色长余辉玻璃在 600°C—850°C 之间恒温 18 小时—72 小时，得到绿色长余辉玻璃。

本发明的单掺锰 (II) 与共掺钐 (III)、锰 (II) 的 $SiO_2-B_2O_3-ZnO$ 红色、黄色、绿色长余辉玻璃的制备方法简单，制得的玻璃余辉明亮，余辉时间长，用照度为 400 勒克斯的水银灯照射 20 分钟后，红色长余辉玻璃的余辉可长达 12 小时；绿色和黄色长余辉玻璃的余辉可长达 72 小时；同时该长余辉玻璃无放射性，不会对环境造成危害；本发明采用氧化铝坩埚作为玻璃的熔融工具，使生产成本较使用白金坩埚大为降低。

本发明提供的实施例如下：

实施例 1：

玻璃的摩尔百分比组成为：11% 二氧化硅、24% 三氧化二硼、65% 氧化锌、0.01% 碳酸锰；原料研磨混匀后装入氧化铝坩埚，在高温箱式炉中，于

空气气氛下，在 1350℃恒温 2 小时；玻璃液出炉后在 0℃淬火，得到外观为淡紫色的红色长余辉玻璃；用照度为 400 勒克斯的水银灯照射 20 分钟后，玻璃的余辉可长达 12 小时。

实施例 2:

玻璃的摩尔百分比组成为：20%二氧化硅、25%三氧化二硼、55%氧化锌、0.1%硫酸锰；原料研磨混匀后装入氧化铝坩埚，在高温箱式炉中，于空气气氛下，在 1450℃恒温半个小时，玻璃液出炉后倒在 400℃的铸铁模中，退火到室温，得到外观为淡紫色的红色长余辉玻璃；用照度为 400 勒克斯的水银灯照射 20 分钟后，玻璃的余辉可长达 12 小时。

实施例 3:

玻璃的摩尔百分比组成为：13%二氧化硅、24%三氧化二硼、63%氧化锌、0.03%醋酸锰；原料研磨混匀后装入氧化铝坩埚，在高温箱式炉中，于空气气氛下，在 1400℃恒温 1 小时；玻璃液出炉后在 5℃淬火，得到外观为淡紫色的红色长余辉玻璃；用照度为 400 勒克斯的水银灯照射 20 分钟后，玻璃的余辉可长达 12 小时。

实施例 4:

玻璃的摩尔百分比组成为：10%二氧化硅、25%三氧化二硼、65%氧化锌、0.02%硝酸锰；原料研磨混匀后装入氧化铝坩埚，在高温箱式炉中，于空气气氛下，在 1500℃恒温 0.5 小时；玻璃液出炉后在 150℃淬火，得到外观为淡紫色的红色长余辉玻璃；用照度为 400 勒克斯的水银灯照射 20 分钟后，玻璃的余辉可长达 12 小时。

实施例 5:

玻璃的摩尔百分比组成为：20%二氧化硅、15%三氧化二硼、65%碳酸

锌、0.3%三氧化二钇、0.1%一氧化锰；原料研磨混匀后装入氧化铝坩埚，在高温箱式炉中，于空气气氛下，在1400℃恒温1.5小时；玻璃液出炉后在100℃淬火，得到外观为淡黄色的红色长余辉玻璃；用照度为400勒克斯的水银灯照射20分钟后，玻璃的余辉可长达12小时。

实施例6：

玻璃的摩尔百分比组成为：17%氧化硅、23%三氧化二硼、60%碳酸锌、0.01%三氧化二钇、0.01%氯化锰；原料研磨混匀后装入氧化铝坩埚，在高温箱式炉中，于空气气氛下，在1350℃恒温1小时，玻璃液出炉后在300℃退火到室温，得到外观为淡黄色的红色长余辉玻璃；用照度为400勒克斯的水银灯照射20分钟后，玻璃的余辉可长达12小时。

实施例7：

玻璃的摩尔百分比组成为：15%二氧化硅、22%三氧化二硼、63%碳酸锌、0.6%三氧化二钇、0.03%碳酸锰；原料研磨混匀后装入氧化铝坩埚，在高温箱式炉中，于空气气氛下，在1500℃恒温半个小时，玻璃液出炉后于200℃退火至室温，得到外观为淡黄色的红色长余辉玻璃；用照度为400勒克斯的水银灯照射20分钟后，玻璃的余辉可长达12小时。

实施例8：

玻璃的摩尔百分比组成为：10%二氧化硅、25%三氧化二硼、65%氧化锌、0.7%三氧化二钇、0.05%碳酸锰；原料研磨混匀后装入氧化铝坩埚，在高温箱式炉中，于空气气氛下，在1400℃恒温1小时；玻璃液出炉后在150℃退火，得到外观为淡黄色的红色长余辉玻璃；用照度为400勒克斯的水银灯照射20分钟后，玻璃的余辉可长达12小时。

实施例9：

将实施例 1 得到的红色长余辉玻璃于 600℃恒温 6 小时，得到外观为乳白色的黄色长余辉玻璃；用照度为 400 勒克斯的水银灯照射 20 分钟后，玻璃的余辉可长达 72 小时。

实施例 10:

将实施例 4 得到的红色长余辉玻璃于 850℃恒温 0.5 小时，得到外观为乳白色的黄色长余辉玻璃；用照度为 400 勒克斯的水银灯照射 20 分钟后，玻璃的余辉可长达 72 小时。

实施例 11:

将实施例 6 得到的红色长余辉玻璃于 800℃恒温 1 小时，得到外观为乳白色的黄色长余辉玻璃；用照度为 400 勒克斯的水银灯照射 20 分钟后，玻璃的余辉可长达 70 小时。

实施例 12:

将实施例 5 得到的红色长余辉玻璃于 600℃恒温 72 小时，得到外观为乳白色的绿色长余辉玻璃；用照度为 400 勒克斯的水银灯照射 20 分钟后，玻璃的余辉可长达 72 小时。

实施例 13:

将实施例 3 得到的红色长余辉玻璃于 750℃恒温 48 小时，得到外观为乳白色的绿色长余辉玻璃；用照度为 400 勒克斯的水银灯照射 20 分钟后，玻璃的余辉可长达 72 小时。

实施例 14:

将实施例 8 得到的红色长余辉玻璃于 850℃恒温 18 小时，得到外观为乳白色的绿色长余辉玻璃；用照度为 400 勒克斯的水银灯照射 20 分钟后，玻璃的余辉可长达 72 小时。