

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C09K 11/80

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01133345.6

[43]公开日 2002年4月17日

[11]公开号 CN 1344777A

[22]申请日 2001.10.26 [21]申请号 01133345.6

[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 王 静 李成宇

[74]专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司

代理人 曹桂珍

权利要求书1页 说明书17页 附图页数0页

[54]发明名称 蓝紫色、绿色硅铝锌体系长余辉发光材料的制备方法

[57]摘要

本发明属于蓝紫色、绿色硅铝锌体系长余辉发光材料的制备方法。该方法选择原料 ZnO、SiO₂、Al₂O₃、激活剂 Mn²⁺，辅助激活剂 M 为 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Bi、Ag、As、Al、Ga、Tl、Sb、Zr、Ti、Cr、Pb 或 Sn，通过高温固相法得到了一种新型高效长余辉发光材料。本发明制备方法简单，制得的长余辉材料余辉为蓝紫色、绿色，材料余辉明亮，余辉时间长，用 254nm 紫外灯激发 15min 后，黑暗中，肉眼可见余辉时间长达 10h 以上，同时，该长余辉材料无放射性，不会对环境造成危害。

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. 一种蓝紫色、绿色硅铝锌体系长余辉发光材料的制备方法，其特征在于选择基质摩尔比为 $\text{ZnO} : \text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 14 \sim 72 : 14 \sim 72 : 14 \sim 72 \text{mol} \%$ ，激活剂 Mn^{2+} 摩尔比为基质的 $0.005 \sim 5 \text{mol} \%$ ，辅助激活剂 M 为 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Bi、Ag、As、Al、Ga、Tl、Sb、Zr、Ti、Cr、Pb 或 Sn，摩尔比为基质的 $0.005 \sim 5 \text{mol} \%$ ，空气条件下， $800 \sim 1300^\circ\text{C}$ 预烧 $1 \sim 6 \text{h}$ ， $1200 \sim 1550^\circ\text{C}$ 烧结 $1 \sim 10 \text{h}$ ，降温得产品。

说 明 书

蓝紫色、绿色硅铝锌体系长余辉发光材料的制备方法

技术领域：本发明属于蓝紫色、绿色硅铝锌体系长余辉发光材料的制备方法。

背景技术：长余辉材料，是一种新型的能源材料和节能材料。利用储光—发光特性可将其广泛地应用到生产及人民生活的各个方面。目前长余辉发光材料主要有三大用途：低度应急照明、指示标记和装饰美化等，这类材料可做成发光涂料、发光薄膜、发光消防安全标志、发光油墨、发光陶瓷、发光塑料、发光纤维、发光纸、发光玻璃等，在建筑装饰、交通运输、军事领域均有重要的用途。

《应用物理快报》（Applied Physics Letter）1999年75卷第12期1715至1717页，发表了题为“三价铈掺杂的硅铝酸钙和铝酸钇钙晶体的长余辉发光”的文章，文中介绍了两种化学式分别为 $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ 和 CaYAl_3O_7 的晶体，三价铈浓度为 0.05at. %。合成条件是首先将化学计量比的 $\text{CaCO}_3(4\text{N})$ 、 $\text{CeO}_2(4\text{N})$ 、 $\text{Y}_2\text{O}_3(5\text{N})$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3(5\text{N})$ 、 $\text{SiO}_2(5\text{N})$ 混合研磨，然后，在直径为 46mm 的钇坩埚中，温度为 1790—

1850K, 提拉速度为 0.5—2.0mm/h 下生长晶体。在 365nm 紫外灯激发下, $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7:\text{Ce}$ 的主发射峰为 417nm, 而 $\text{CaYAl}_3\text{O}_7:\text{Ce}$ 的主发射峰为 425nm, 移走激发源后, 相应晶体的余辉颜色为蓝紫色, 其余辉可持续 1h 以上。

发明内容: 本发明的目的是提供蓝紫色、绿色硅铝锌体系长余辉发光材料的制备方法。该方法选择原料 ZnO 、 SiO_2 、 Al_2O_3 、激活剂 Mn^{2+} , 辅助激活剂 M 为 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Bi、Ag、As、Al、Ga、Tl、Sb、Zr、Ti、Cr、Pb 或 Sn, 通过高温固相法得到了一种新型高效长余辉发光材料。

长余辉现象的产生一般认为由于掺杂引起杂质能级(缺陷能级)的产生, 在激发阶段, 杂质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, 电子和空穴结合放出能量, 从而产生长余辉现象。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。除了要求合适的陷阱深度, 掺杂的离子对陷阱中电子

和空穴具有合适的亲和力也很重要，太强或太弱的亲和力对余辉均起不到延长作用。

本发明选择基质摩尔比为 $\text{ZnO} : \text{SiO}_2 : \text{Al}_2\text{O}_3 = 14 \sim 72 : 14 \sim 72 : 14 \sim 72 \text{mol} \%$ ，激活剂 Mn^{2+} 摩尔比为基质的 $0.005 \sim 5 \text{mol} \%$ ，辅助激活剂 M 为 La、Ce、Pr、Nd、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu、Bi、Ag、As、Al、Ga、Tl、Sb、Zr、Ti、Cr、Pb 或 Sn，摩尔比为基质的 $0.005 \sim 5 \text{mol} \%$ ，空气条件下， $800 \sim 1300^\circ\text{C}$ 预烧 $1 \sim 6 \text{h}$ ， $1200 \sim 1550^\circ\text{C}$ 烧结 $1 \sim 10 \text{h}$ ，降温得产品。本发明材料 $a\text{ZnO} \cdot b\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot c\text{SiO}_2: m\text{M}$ 余辉颜色为蓝紫色，主峰位于 420nm ， $a\text{Zn} \cdot b\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot c\text{SiO}_2: n\text{Mn}^{2+}$ 余辉颜色为绿色，主峰位于 520nm 。

本发明制备方法简单，制得的长余辉材料余辉色泽多样，余辉明亮，余辉时间长，用 254nm 紫外灯激发 15min 后，黑暗中， $a\text{ZnO} \cdot b\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot c\text{SiO}_2: m\text{Pr}$ 的肉眼可见余辉时间长达 10h 以上， $a\text{ZnO} \cdot b\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot c\text{SiO}_2: n\text{Mn}^{2+}$ 的肉眼可见余辉时间长达 15h 以上；同时，该长余辉材料无放射性，不会对环境造成危害。

具体实施方式：

实施例 1：紫色长余辉材料

基质摩尔比组成为 ZnO 14mol%, SiO₂ 72mol%, Al₂O₃ 14mol%, 辅助激活剂 Pr 0.005mol%, 空气条件下, 1300℃ 预烧 1h, 1550℃ 烧结 1h, 降温得产品。用 254nm 紫外灯 (400Lux) 激发 15min 后, 黑暗中, 肉眼可见余辉时间 30min 以上。

实施例 2: 紫色长余辉材料

基质摩尔比组成为 ZnO 14mol%, SiO₂ 14mol%, Al₂O₃ 72mol%, 辅助激活剂 La 0.5mol%, 空气条件下, 1000℃ 预烧 4h, 1350℃ 烧结 6h, 降温得产品。用 254nm 紫外灯 (400Lux) 激发 15min 后, 黑暗中, 肉眼可见余辉时间 5h 以上。

实施例 3: 紫色长余辉材料

基质摩尔比组成为 ZnO 72mol%, SiO₂ 14mol%, Al₂O₃ 14mol%, 辅助激活剂 Ce 5mol%, 空气条件下, 800℃ 预烧 6h, 1200℃ 烧结 10h, 降温得产品。用 254nm 紫外灯 (400Lux) 激发 15min 后, 黑暗中, 肉眼可见余辉时间 10h 以上。

实施例 4: 紫色长余辉材料

基质摩尔比组成为 ZnO 33.4mol%, SiO₂ 33.4mol%, Al₂O₃ 33.2mol%, 辅助激活剂 Nd 1mol%, 空气条件下, 1100℃ 预烧 1h, 1250℃ 烧

结 10h, 降温得产品。用 254nm 紫外灯 (400Lux) 激发 15min 后, 黑暗中, 肉眼可见余辉时间 5h 以上。

实施例 5: 紫色长余辉材料

基质摩尔比组成为 ZnO 34mol%, SiO₂ 40mol%, Al₂O₃ 26mol%, 辅助激活剂 Sm 2mol%, 空气条件下, 850℃ 预烧 2h, 1250℃ 烧结 2h, 降温得产品。用 254nm 紫外灯 (400Lux) 激发 15min 后, 黑暗中, 肉眼可见余辉时间 4h 以上。

实施例 6: 紫色长余辉材料

基质摩尔比组成为 ZnO 40mol%, SiO₂ 25mol%, Al₂O₃ 35mol%, 辅助激活剂 Eu 0.5mol%, 空气条件下, 1050℃ 预烧 1h, 1250℃ 烧结 5h, 降温得产品。用 254nm 紫外灯 (400Lux) 激发 15min 后, 黑暗中, 肉眼可见余辉时间 6h 以上。

实施例 7: 紫色长余辉材料

基质摩尔比组成为 ZnO 40mol%, SiO₂ 25mol%, Al₂O₃ 35mol%, 辅助激活剂 Gd 1mol%, 空气条件下, 1100℃ 预烧 1h, 1250℃ 烧结 10h, 降温得产品。用 254nm 紫外灯 (400Lux) 激发 15min 后, 黑暗中, 肉眼可见余辉时间 3h 以上。

实施例 8: 紫色长余辉材料

基质摩尔比组成为 ZnO 20mol%, SiO₂ 40mol%, Al₂O₃ 40mol%, 辅助激活剂 Tb 1mol%, 空气条件下, 1150℃预烧 1h, 1250℃烧结 8h, 降温得产品。用 254nm 紫外灯 (400Lux) 激发 15min 后, 黑暗中, 肉眼可见余辉时间 2h 以上。

实施例 9: 紫色长余辉材料

基质摩尔比组成为 ZnO 20mol%, SiO₂ 40mol%, Al₂O₃ 40mol%, 辅助激活剂 Dy 2mol%, 空气条件下, 1150℃预烧 1h, 1250℃烧结 10h, 降温得产品。用 254nm 紫外灯 (400Lux) 激发 15min 后, 黑暗中, 肉眼可见余辉时间 8h 以上。

实施例 10: 紫色长余辉材料

基质摩尔比组成为 ZnO 20mol%, SiO₂ 40mol%, Al₂O₃ 40mol%, 辅助激活剂 Ho 0.5mol%, 空气条件下, 1200℃预烧 2h, 1350℃烧结 10h, 降温得产品。用 254nm 紫外灯 (400Lux) 激发 15min 后, 黑暗中, 肉眼可见余辉时间 3.5h 以上。

实施例 11: 紫色长余辉材料

基质摩尔比组成为 ZnO 30mol%, SiO₂ 20mol%, Al₂O₃ 50mol%, 辅助激活剂 Er 1mol%, 空气条件下, 1200℃预烧 3h, 1350℃烧结

8h, 降温得产品。用 254nm 紫外灯 (400Lux) 激发 15min 后, 黑暗中, 肉眼可见余辉时间 6h 以上。

实施例 12: 紫色长余辉材料

基质摩尔比组成为 ZnO 30mol%, SiO₂ 20mol%, Al₂O₃ 50mol%, 辅助激活剂 Tm 4mol%, 空气条件下, 1200℃ 预烧 1h, 1350℃ 烧结 10h, 降温得产品。用 254nm 紫外灯 (400Lux) 激发 15min 后, 黑暗中, 肉眼可见余辉时间 4h 以上。

实施例 13: 紫色长余辉材料

基质摩尔比组成为 ZnO 30mol%, SiO₂ 20mol%, Al₂O₃ 50mol%, 辅助激活剂 Yb 1mol%, 空气条件下, 1000℃ 预烧 1h, 1250℃ 烧结 10h, 降温得产品。用 254nm 紫外灯 (400Lux) 激发 15min 后, 黑暗中, 肉眼可见余辉时间 5h 以上。

实施例 14: 紫色长余辉材料

基质摩尔比组成为 ZnO 30mol%, SiO₂ 20mol%, Al₂O₃ 50mol%, 辅助激活剂 Lu 1mol%, 空气条件下, 1000℃ 预烧 1h, 1250℃ 烧结 10h, 降温得产品。用 254nm 紫外灯 (400Lux) 激发 15min 后, 黑暗中, 肉眼可见余辉时间 7h 以上。

实施例 15: 紫色长余辉材料

基质摩尔比组成为 ZnO 15mol%, SiO₂ 50mol%, Al₂O₃ 35mol%, 辅助激活剂 Bi 1mol%, 空气条件下, 1150℃预烧 2h, 1250℃烧结 8h, 降温得产品。用 254nm 紫外灯 (400Lux) 激发 15min 后, 黑暗中, 肉眼可见余辉时间 5h 以上。

实施例 16: 紫色长余辉材料

基质摩尔比组成为 ZnO 15mol%, SiO₂ 50mol%, Al₂O₃ 35mol%, 辅助激活剂 Ag 2mol%, 空气条件下, 1150℃预烧 2h, 1250℃烧结 8h, 降温得产品。用 254nm 紫外灯 (400Lux) 激发 15min 后, 黑暗中, 肉眼可见余辉时间 9h 以上。

实施例 17: 紫色长余辉材料

基质摩尔比组成为 15mol%, SiO₂ 50mol%, Al₂O₃ 35mol%, 辅助激活剂 As 1mol%, 空气条件下, 1150℃预烧 2h, 1250℃烧结 8h, 降温得产品。用 254nm 紫外灯 (400Lux) 激发 15min 后, 黑暗中, 肉眼可见余辉时间 3h 以上。

实施例 18: 紫色长余辉材料

基质摩尔比组成为 15mol%, SiO₂ 50mol%, Al₂O₃ 35mol%, 辅助激活剂 Al 1mol%, 空气条件下, 1150℃预烧 2h, 1250℃烧结 8h, 降

温得产品。用 254nm 紫外灯 (400Lux) 激发 15min 后, 黑暗中, 肉眼可见余辉时间 5h 以上。

实施例 19: 紫色长余辉材料

基质摩尔比组成为 ZnO 33.4mol%, SiO₂ 33.4mol%, Al₂O₃ 33.2mol%, 辅助激活剂 Ga 1mol%, 空气条件下, 1100°C 预烧 1h, 1250°C 烧结 10h, 降温得产品。用 254nm 紫外灯 (400Lux) 激发 15min 后, 黑暗中, 肉眼可见余辉时间 5h 以上。

实施例 20: 紫色长余辉材料

基质摩尔比组成为 ZnO 33.4mol%, SiO₂ 33.4mol%, Al₂O₃ 33.2mol%, 辅助激活剂 Tl 1mol%, 空气条件下, 1100°C 预烧 1h, 1250°C 烧结 10h, 降温得产品。用 254nm 紫外灯 (400Lux) 激发 15min 后, 黑暗中, 肉眼可见余辉时间 9h 以上。

实施例 21: 紫色长余辉材料

基质摩尔比组成为 ZnO 33.4mol%, SiO₂ 33.4mol%, Al₂O₃ 33.2mol%, 辅助激活剂 Sb 1mol%, 空气条件下, 1100°C 预烧 1h, 1250°C 烧结 10h, 降温得产品。用 254nm 紫外灯 (400Lux) 激发 15min 后, 黑暗中, 肉眼可见余辉时间 4h 以上。

实施例 22: 紫色长余辉材料

基质摩尔比组成为 ZnO 33.4mol % , SiO₂ 33.4mol % , Al₂O₃ 33.2mol % , 辅助激活剂 Zr 1mol % , 空气条件下, 1100℃预烧 1h, 1250℃烧结 10h, 降温得产品。用 254nm 紫外灯 (400Lux) 激发 15min 后, 黑暗中, 肉眼可见余辉时间 6h 以上。

实施例 23: 紫色长余辉材料

基质摩尔比组成为 ZnO 45mol % , SiO₂ 10mol % , Al₂O₃ 45mol % , 辅助激活剂 Ti 1mol % , 空气条件下, 1000℃预烧 5h, 1300℃烧结 7h, 降温得产品。用 254nm 紫外灯 (400Lux) 激发 15min 后, 黑暗中, 肉眼可见余辉时间 6h 以上。

实施例 24: 紫色长余辉材料

基质摩尔比组成为 ZnO 45mol % , SiO₂ 10mol % , Al₂O₃ 45mol % , 辅助激活剂 Cr 1mol % , 空气条件下, 1000℃预烧 5h, 1300℃烧结 7h, 降温得产品。用 254nm 紫外灯 (400Lux) 激发 15min 后, 黑暗中, 肉眼可见余辉时间 5h 以上。

实施例 25: 紫色长余辉材料

基质摩尔比组成为 ZnO 45mol % , SiO₂ 10mol % , Al₂O₃ 45mol % , 辅助激活剂 Pb 1mol % , 空气条件下, 1000℃预烧 5h, 1300℃烧结

7h, 降温得产品。用 254nm 紫外灯 (400Lux) 激发 15min 后, 黑暗中, 肉眼可见余辉时间 8h 以上。

实施例 26: 紫色长余辉材料

基质摩尔比组成为 ZnO 45mol%, SiO₂ 10mol%, Al₂O₃ 45mol%, 辅助激活剂 Sn 1mol%, 空气条件下, 1000℃ 预烧 5h, 1300℃ 烧结 7h, 降温得产品。用 254nm 紫外灯 (400Lux) 激发 15min 后, 黑暗中, 肉眼可见余辉时间 4h 以上。

实施例 27: 绿色长余辉材料

基质摩尔比组成为 ZnO 72mol%, SiO₂ 14mol%, Al₂O₃ 14mol%, 激活剂 Mn²⁺ 5mol%, 空气条件下, 800 预烧 1h, 1200℃ 烧结 1h, 降温得产品。用 254nm 紫外灯 (400Lux) 激发 15min 后, 黑暗中, 肉眼可见余辉时间 30min 以上。

实施例 28: 绿色长余辉材料

基质摩尔比组成为 ZnO 14mol%, SiO₂ 72mol%, Al₂O₃ 14mol%, 激活剂 Mn²⁺ 0.5mol%, 空气条件下, 1000℃ 预烧 4h, 1350℃ 烧结 6h, 降温得产品。用 254nm 紫外灯 (400Lux) 激发 15min 后, 黑暗中, 肉眼可见余辉时间 5h 以上。

实施例 29: 绿色长余辉材料

基质摩尔比组成为 ZnO 14mol%, SiO₂ 14mol%, Al₂O₃ 72mol%, 激活剂 Mn²⁺ 0.005mol%, 空气条件下, 1300℃预烧 6h, 1550℃烧结 10h, 降温得产品。用 254nm 紫外灯 (400Lux) 激发 15min 后, 黑暗中, 肉眼可见余辉时间 15h 以上。

实施例 30: 绿色长余辉材料

基质摩尔比组成为 ZnO 33.4mol%, SiO₂ 33.4mol%, Al₂O₃ 33.2mol%, 激活剂 Mn²⁺ 1mol%, 空气条件下, 1100℃预烧 1h, 1250℃烧结 10h, 降温得产品。用 254nm 紫外灯 (400Lux) 激发 15min 后, 黑暗中, 肉眼可见余辉时间 4h 以上。

实施例 31: 绿色长余辉材料

基质摩尔比组成为 ZnO 72mol%, SiO₂ 14mol%, Al₂O₃ 14mol%, 激活剂 Mn²⁺ 5mol%, La 5mol%, 空气条件下, 800 预烧 1h, 1200℃烧结 1h, 降温得产品。用 254nm 紫外灯 (400Lux) 激发 15min 后, 黑暗中, 肉眼可见余辉时间 6h 以上。

实施例 32: 绿色长余辉材料

基质摩尔比组成为 ZnO 14mol%, SiO₂ 72mol%, Al₂O₃ 14mol%, 激活剂 Mn²⁺ 0.5mol%, Ce 0.05mol%, 空气条件下, 1000℃预烧 4h, 1350℃烧结 6h, 降温得产品。用 254nm 紫外灯 (400Lux) 激发 15min 后, 黑暗中, 肉眼可见余辉时间 7h 以上。

实施例 33: 绿色长余辉材料

基质摩尔比组成为 ZnO 14mol%, SiO₂ 14mol%, Al₂O₃ 72mol%, 激活剂 Mn²⁺ 0.005mol%, Pr 0.5mol%, 空气条件下, 1300℃预烧 6h,

1550℃烧结 10h, 降温得产品。用 254nm 紫外灯 (400Lux) 激发 15min 后, 黑暗中, 肉眼可见余辉时间 15h 以上。

实施例 34: 绿色长余辉材料

基质摩尔比组成为 ZnO 33.4mol%, SiO₂ 33.4mol%, Al₂O₃ 33.2mol%, 激活剂 Mn²⁺ 1mol%, Nd 0.005mol%, 空气条件下, 1100℃预烧 1h, 1250℃烧结 10h, 降温得产品。用 254nm 紫外灯 (400Lux) 激发 15min 后, 黑暗中, 肉眼可见余辉时间 4h 以上。

实施例 35: 绿色长余辉材料

基质摩尔比组成为 ZnO 40mol%, SiO₂ 30mol%, Al₂O₃ 30mol%, 激活剂 Mn²⁺ 4mol%, Sm 0.08mol%, 空气条件下, 900℃预烧 6h, 1350℃烧结 8h, 降温得产品。用 254nm 紫外灯 (400Lux) 激发 15min 后, 黑暗中, 肉眼可见余辉时间 8h 以上。

实施例 36: 绿色长余辉材料

基质摩尔比组成为 ZnO 40mol%, SiO₂ 30mol%, Al₂O₃ 30mol%, 激活剂 Mn²⁺ 4mol%, Eu 1mol%, 空气条件下, 900℃预烧 1h, 1350℃烧结 9h, 降温得产品。用 254nm 紫外灯 (400Lux) 激发 15min 后, 黑暗中, 肉眼可见余辉时间 6h 以上。

实施例 37: 绿色长余辉材料

基质摩尔比组成为 ZnO 30mol%, SiO₂ 40mol%, Al₂O₃ 30mol%, 激活剂 Mn²⁺ 4mol%, Gd 0.5mol%, 空气条件下, 1150℃预烧 6h, 1350℃烧结 1h, 降温得产品。用 254nm 紫外灯 (400Lux) 激发 15min 后, 黑暗中, 肉眼可见余辉时间 5h 以上。

实施例 38: 绿色长余辉材料

基质摩尔比组成为 ZnO 30mol%, SiO₂ 40mol%, Al₂O₃ 30mol%, 激活剂 Mn²⁺ 4mol%, Tb 0.5mol%, 空气条件下, 1150℃预烧 6h, 1350℃烧结 1h, 降温得产品。用 254nm 紫外灯 (400Lux) 激发 15min 后, 黑暗中, 肉眼可见余辉时间 10h 以上。

实施例 39: 绿色长余辉材料

基质摩尔比组成为 ZnO 30mol%, SiO₂ 35mol%, Al₂O₃ 35mol%, 激活剂 Mn²⁺ 1mol%, Dy 0.5mol%, 空气条件下, 1150℃预烧 6h, 1350℃烧结 1h, 降温得产品。用 254nm 紫外灯 (400Lux) 激发 15min 后, 黑暗中, 肉眼可见余辉时间 11h 以上。

实施例 40: 绿色长余辉材料

基质摩尔比组成为 ZnO 30mol%, SiO₂ 35mol%, Al₂O₃ 35mol%, 激活剂 Mn²⁺ 1mol%, Ho 1mol%, 空气条件下, 1050℃预烧 5h, 1200℃烧结 10h, 降温得产品。用 254nm 紫外灯 (400Lux) 激发 15min 后, 黑暗中, 肉眼可见余辉时间 9h 以上。

实施例 41: 绿色长余辉材料

基质摩尔比组成为 ZnO 30mol%, SiO₂ 35mol%, Al₂O₃ 35mol%, 激活剂 Mn²⁺ 1mol%, Er 1mol%, 空气条件下, 1050℃预烧 5h, 1200℃烧结 10h, 降温得产品。用 254nm 紫外灯 (400Lux) 激发 15min 后, 黑暗中, 肉眼可见余辉时间 6h 以上。

实施例 42: 绿色长余辉材料

基质摩尔比组成为 ZnO 30mol%, SiO₂ 35mol%, Al₂O₃ 35mol%, 激活剂 Mn²⁺ 1mol%, Tm 1mol%, 空气条件下, 1050℃预烧 5h, 1200℃烧结 10h, 降温得产品。用 254nm 紫外灯 (400Lux) 激发 15min 后, 黑暗中, 肉眼可见余辉时间 4h 以上。

℃烧结 10h，降温得产品。用 254nm 紫外灯（400Lux）激发 15min 后，黑暗中，肉眼可见余辉时间 8h 以上。

实施例 48：绿色长余辉材料

基质摩尔比组成为 ZnO 20mol%，SiO₂ 40mol%，Al₂O₃ 40mol%，
激活剂 Mn²⁺ 0.005mol%，Al 2mol%，空气条件下，1000℃预烧 1h，
1300℃烧结 10h，降温得产品。用 254nm 紫外灯（400Lux）激发
15min 后，黑暗中，肉眼可见余辉时间 13h 以上。

实施例 49：绿色长余辉材料

基质摩尔比组成为 ZnO 20mol%，SiO₂ 50mol%，Al₂O₃ 30mol%，
激活剂 Mn²⁺ 0.005mol%，Ga 2mol%，空气条件下，1000℃预烧 1h，
1300℃烧结 10h，降温得产品。用 254nm 紫外灯（400Lux）激发
15min 后，黑暗中，肉眼可见余辉时间 10h 以上。

实施例 50：绿色长余辉材料

基质摩尔比组成为 ZnO 20mol%，SiO₂ 50mol%，Al₂O₃ 30mol%，
激活剂 Mn²⁺ 0.005mol%，Tl 2mol%，空气条件下，1000℃预烧 1h，
1300℃烧结 10h，降温得产品。用 254nm 紫外灯（400Lux）激发
15min 后，黑暗中，肉眼可见余辉时间 9h 以上。

实施例 51：绿色长余辉材料

基质摩尔比组成为 ZnO 20mol%，SiO₂ 50mol%，Al₂O₃ 30mol%，
激活剂 Mn²⁺ 0.1mol%，Sb 2mol%，空气条件下，1000℃预烧 1h，1300
℃烧结 10h，降温得产品。用 254nm 紫外灯（400Lux）激发 15min
后，黑暗中，肉眼可见余辉时间 7h 以上。

实施例 52：绿色长余辉材料

℃烧结 10h, 降温得产品。用 254nm 紫外灯 (400Lux) 激发 15min 后, 黑暗中, 肉眼可见余辉时间 8h 以上。

实施例 48: 绿色长余辉材料

基质摩尔比组成为 ZnO 20mol%, SiO₂ 40mol%, Al₂O₃ 40mol%, 激活剂 Mn²⁺ 0.005mol%, Al 2mol%, 空气条件下, 1000℃预烧 1h, 1300℃烧结 10h, 降温得产品。用 254nm 紫外灯 (400Lux) 激发 15min 后, 黑暗中, 肉眼可见余辉时间 13h 以上。

实施例 49: 绿色长余辉材料

基质摩尔比组成为 ZnO 20mol%, SiO₂ 50mol%, Al₂O₃ 30mol%, 激活剂 Mn²⁺ 0.005mol%, Ga 2mol%, 空气条件下, 1000℃预烧 1h, 1300℃烧结 10h, 降温得产品。用 254nm 紫外灯 (400Lux) 激发 15min 后, 黑暗中, 肉眼可见余辉时间 10h 以上。

实施例 50: 绿色长余辉材料

基质摩尔比组成为 ZnO 20mol%, SiO₂ 50mol%, Al₂O₃ 30mol%, 激活剂 Mn²⁺ 0.005mol%, Tl 2mol%, 空气条件下, 1000℃预烧 1h, 1300℃烧结 10h, 降温得产品。用 254nm 紫外灯 (400Lux) 激发 15min 后, 黑暗中, 肉眼可见余辉时间 9h 以上。

实施例 51: 绿色长余辉材料

基质摩尔比组成为 ZnO 20mol%, SiO₂ 50mol%, Al₂O₃ 30mol%, 激活剂 Mn²⁺ 0.1mol%, Sb 2mol%, 空气条件下, 1000℃预烧 1h, 1300℃烧结 10h, 降温得产品。用 254nm 紫外灯 (400Lux) 激发 15min 后, 黑暗中, 肉眼可见余辉时间 7h 以上。

实施例 52: 绿色长余辉材料

基质摩尔比组成为 ZnO 20mol%, SiO₂ 50mol%, Al₂O₃ 30mol%, 激活剂 Mn²⁺ 0.1mol%, Zr 1mol%, 空气条件下, 1100℃预烧 1h, 1250℃烧结 10h, 降温得产品。用 254nm 紫外灯 (400Lux) 激发 15min 后, 黑暗中, 肉眼可见余辉时间 5h 以上。

实施例 53: 绿色长余辉材料

基质摩尔比组成为 ZnO 20mol%, SiO₂ 50mol%, Al₂O₃ 30mol%, 激活剂 Mn²⁺ 0.1mol%, Ti 1mol%, 空气条件下, 1100℃预烧 1h, 1250℃烧结 10h, 降温得产品。用 254nm 紫外灯 (400Lux) 激发 15min 后, 黑暗中, 肉眼可见余辉时间 6h 以上。

实施例 54: 绿色长余辉材料

基质摩尔比组成为 ZnO 20mol%, SiO₂ 50mol%, Al₂O₃ 30mol%, 激活剂 Mn²⁺ 0.1mol%, Cr 1mol%, 空气条件下, 1100℃预烧 1h, 1250℃烧结 10h, 降温得产品。用 254nm 紫外灯 (400Lux) 激发 15min 后, 黑暗中, 肉眼可见余辉时间 7h 以上。

实施例 55: 绿色长余辉材料

基质摩尔比组成为 ZnO 20mol%, SiO₂ 50mol%, Al₂O₃ 30mol%, 激活剂 Mn²⁺ 0.1mol%, Pb 1mol%, 空气条件下, 1100℃预烧 1h, 1250℃烧结 10h, 降温得产品。用 254nm 紫外灯 (400Lux) 激发 15min 后, 黑暗中, 肉眼可见余辉时间 2h 以上。

实施例 56: 绿色长余辉材料

基质摩尔比组成为 ZnO ZnO 20mol%, SiO₂ 50mol%, Al₂O₃ 30mol%, 激活剂 Mn²⁺ 0.1mol%, Sn 1mol%, 空气条件下, 1100℃预烧 1h, 1250℃烧结 10h, 降温得产品。用 254nm 紫外灯 (400Lux) 激发 15min 后, 黑暗中, 肉眼可见余辉时间 1h 以上。