



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02123914.2

[43] 公开日 2003 年 1 月 15 日

[11] 公开号 CN 1390912A

[22] 申请日 2002.7.9 [21] 申请号 02123914.2
 [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 石春山 唐功本 叶泽人 田惠元

权利要求书 1 页 说明书 4 页

[54] 发明名称 红光发射长余辉荧光体及其制备方法

[57] 摘要

一种红光发射长余辉荧光体及其制备方法, 荧光体组成为 $Y_2O_3:Eu, Mg, Ti$ 。其中 Y_2O_3 为基质, Eu^{3+} 为激活离子, Mg^{2+} 和 Ti^{4+} 为掺杂的电荷补偿离子。用 Na_2CO_3 作助熔剂。铕离子 (Eu^{3+}) 浓度为摩尔分数 0.07 - 0.09, Mg^{2+} 的相应摩尔分数为 0.01 - 0.03, Ti^{4+} 摩尔分数为 0.01。原料重量比为 $Y_2O_3: S: Na_2CO_3 = 100: 30: 30$ 。灼烧温度为 1100 - 1200°C, 反应时间 6 小时。高温出炉, 热的稀盐酸浸泡 1.5 - 2 小时, 热水洗涤。样品在 254nm 紫外光激发下, 磷光发射峰为 612nm, 激发停止后, 余辉发射呈指数衰减。该荧光体制备过程中不需还原剂。

ISSN 1008-4274

1、一种红光发射长余辉荧光体，其组成为： $Y_2OS_2:Eu, Mg, Ti$

2、一种制备上述荧光体的方法，其各原料及配比为：

$Y_2O_3:S:NaCO_3 = 100:30:30$ （重量比）

激活剂 $Eu^{3+}=0.07-0.09$ （摩尔分数）

掺杂剂 $Mg^{2+}=0.01-0.03$ （摩尔分数）

$Ti^{4+}=0.01$ （摩尔分数）

其制备步骤为：按上述比例将原料在玛瑙乳钵中充分研混，装入底部放有硫磺的坩埚中，混合物表面也放有硫磺，将坩埚口盖严，置于高温炉内，于 $1100-1200^{\circ}C$ 恒温 4-6 小时，冷却至室温，用 $50-60^{\circ}C$ 的 2% 热盐酸溶液浸泡 1.5-2 小时，倾出溶液后用 $70-90^{\circ}C$ 的热去离子水将产物洗至中性，过滤，烘干，得白色粉末。

3、如权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于，所述基质为硫氧化钇，分子式为： Y_2OS_2 。

4、如权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于，所述激活剂为氧化铕分子式为： Eu_2O_3 。

5、如权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于，所述掺杂剂为碱式碳酸镁，分子式为： $Mg(OH)_2 \cdot 4MgCO_3 \cdot 6H_2O$ 及二氧化钛，分子式为： TiO_2 。

红光发射长余辉荧光体及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种长余辉荧光体，具体地说涉及一种稀土离子激活的红光发射长余辉荧光体。

本发明还涉及上述荧光体的制备方法。

背景技术

稀土激活的红光发射长余辉荧光体，长期以来一直采用铈和铊共掺的硫化钙 (CaS:Eu, Tm) 体系，发射波长为 625nm。该体系缺点是化学稳定性差，在空气中易吸湿潮解，产生不良气味。日本日亚化学工业株式会社村崎嘉典等，在日文期刊<希土类>1999 年第 35 期第 41 页至第 45 页上，以“新的红色余辉荧光体”为题，报道了一类新的稀土红光发射长余辉荧光体：铈激活的稀土硫氧化物 (Ln₂O₂S:Cu, Mg, Ti; Ln=Y, Gd)，发射波长为 625nm，以太阳光照射，其余辉特性优于 CaS:Eu, Tm 体系，但该体系制备时需要还原气氛保护。

发明内容

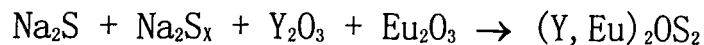
本发明的目的在于提供一种稀土红光发射长余辉荧光体，发射波长为 612nm，紫外光照射具有余辉特性。

本发明的目的还在于提供一种上述荧光体的制备方法，该制备方法简单，不需还原气氛保护。

为实现上述目的，本发明提供的荧光体组成为 $Y_2OS_2:Eu, Mg, Ti$ 。

本发明制备上述荧光体的原料为：基质氧化钇 (Y_2O_3)，硫磺(S)，激活剂氧化铕 (Eu_2O_3)，掺杂剂碱式碳酸镁 ($Mg(OH)_2 \cdot 4MgCO_3 \cdot 6H_2O$) 及二氧化钛(TiO_2)，助熔剂碳酸钠 (Na_2CO_3)。

本发明的反应机理： $Na_2CO_3 + S \rightarrow Na_2S + Na_2S_x$



具体制备方法：按重量比 $Y_2O_3:S:Na_2CO_3 = 100:30:30$ 称取原料和助熔剂，按摩尔分数 0.07-0.09 称取激活剂 Eu_2O_3 ，按相应摩尔分数 0.03-0.01 分别称取掺杂剂 $Mg(OH)_2 \cdot 4MgCO_3 \cdot 6H_2O$ 及按摩尔分数 0.01 称取 TiO_2 ，在玛瑙乳钵中充分研混，装入底部预先放有一定量硫磺的氧化铝坩埚中，压实，将剩余量的硫磺均匀放在混合物上面，用刚玉片将坩埚口盖严，置于高温炉内，于 1100-1200℃ 恒温 6 小时。高温出炉冷却至室温。产物用 50-60℃ 的 2% 热盐酸溶液浸泡 1.5-2 小时，倾出溶液后再用 70-90℃ 的热去离子水将样品洗至中性，过滤，烘干，得白色粉末。X-射线衍射 (XRD) 鉴定产物为单相 Y_2OS_2 ，掺杂对晶体结构未产生明显影响。磷光光谱测定，发射峰值位于 612nm。紫外光激发，磷光衰减呈指数规律。

具体实施方式

实施例 1

称取 Y_2O_3 11.30g，硫磺 3.40g， Eu_2O_3 0.704g， $Mg(OH)_2 \cdot 4MgCO_3 \cdot 6H_2O$ 0.20g， TiO_2 0.04g 和 Na_2CO_3 3.40g，于玛瑙乳钵中充分研混，然后放入底部预先放有 1.40g 硫磺的氧化铝坩埚中，压实后将剩余的 2.00g

硫磺均匀铺放在压实的混合物上面，用平板刚玉片将坩埚口盖严，置于高温炉内，升温到 1200℃，恒温 4 小时，高温出炉冷却至室温，样品用 60℃的 2%热盐酸溶液浸泡 2 小时。倾出清液后，沉淀用 70℃去离子水洗至中性，过滤，在 80℃下烘干，得白色粉末。产物经 XRD 鉴定为单相 Y_2OS_2 ，紫外灯照 1 分钟后，暗处观察到红光发射。254nm 紫外激发，磷光发射峰位于 612nm。激发 1 分钟停止后，测得磷光发射余辉呈指数衰减。

实施例 2

称取 Y_2O_3 11.30g，硫磺 3.40g， Eu_2O_3 0.616g， $Mg(OH)_2 \cdot 4MgCO_3 \cdot 6H_2O$ 0.30g， TiO_2 0.04g 和 Na_2CO_3 3.40g，于玛瑙乳钵中充分研混，然后放入底部预先放有 1.40g 硫磺的氧化铝坩埚中，压实后将剩余的 2.00g 硫磺均匀铺放在压实的混合物上面，用平板刚玉片将坩埚口盖严，置于高温炉内，升温到 1100℃，恒温 6 小时，高温出炉冷却至室温，样品用 50℃的 2%热盐酸溶液浸泡 1.5 小时。倾出清液后，沉淀用 80℃去离子水洗至中性，过滤，在约 80℃下烘干，得白色粉末。产物经 XRD 鉴定为单相 Y_2OS_2 ，紫外灯照 1 分钟后，暗处观察到红光发射。254nm 紫外激发，磷光发射峰位于 612nm。激发 1 分钟停止后，测得磷光发射呈指数衰减。

实施例 3

称取 Y_2O_3 11.30g，硫磺 3.40g， Eu_2O_3 0.616g， $Mg(OH)_2 \cdot 4MgCO_3 \cdot 6H_2O$ 0.30g， TiO_2 0.04g 和 Na_2CO_3 3.40g，于玛瑙乳钵中充分研混，然后放入底部预先放有 1.40g 硫磺的氧化铝坩埚中，压实后将剩余的 2.00g

硫磺均匀铺放在压实的混合物上面，用平板刚玉片将坩埚口盖严，置于高温炉内，升温到 1160℃，恒温 5 小时，高温出炉冷却至室温，样品用 60℃的 2%热盐酸溶液浸泡 1.5 小时。倾出清液后，沉淀用 90℃去离子水洗至中性，过滤，烘干，得白色粉末。产物经 XRD 鉴定为单相 Y_2OS_2 ，紫外灯照 1 分钟后，暗处观察到红光发射。254nm 紫外激发，磷光发射峰位于 612nm。激发 1 分钟停止后，测得磷光发射呈指数衰减。