



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02148858.4

[43] 公开日 2003 年 4 月 16 日

[11] 公开号 CN 1410508A

[22] 申请日 2002.11.22 [21] 申请号 02148858.4

[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 雷炳富 唐功本 叶泽人  
刘应亮

权利要求书 2 页 说明书 5 页

[54] 发明名称 橙黄色发射稀土长余辉磷光体

[57] 摘要

一种橙黄色发射稀土长余辉磷光体，其组成为： $Y_2O_2S: Tm, Mg, Ti$ 。其中， $Y_2O_2S$  为基质， $Tm^{3+}$  是激活离子， $Mg^{2+}$  和  $Ti^{4+}$  是添加离子。用氧化钇 ( $Y_2O_3$ ) 和硫磺 (S) 作基质原料，碳酸钠 ( $Na_2CO_3$ ) 作助熔剂。稀土铥离子 ( $Tm^{3+}$ ) 掺杂量为 0.02 - 0.08 摩尔分数，镁离子 ( $Mg^{2+}$ ) 的摩尔分数为 0.08 - 0.02，钛离子 ( $Ti^{4+}$ ) 为 0.01 摩尔分数。原料重量比为  $Y_2O_3 : S : Na_2CO_3 = 10 : 3 : 3$ 。灼烧温度 1000 - 1150℃。反应时间 5 - 6 小时。活性碳作还原剂。产物高温出炉，热盐酸浸泡 1.5 - 2 小时，热水洗涤。太阳光或紫外光照射后，可观察到样品强的橙黄色长余辉发射。

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

- 1、一种橙黄色发射稀土长余辉磷光体，其组成为： $Y_2O_2S:Tm, Mg, Ti$ 。
- 2、一种制备权利要求1所述磷光体的方法，用氧化钇( $Y_2O_3$ )和硫磺(S)作基质原料，碳酸钠( $Na_2CO_3$ )作助熔剂，原料重量比为 $Y_2O_3:S:Na_2CO_3=10:3:3$ ，激活剂稀土铥离子( $Tm^{3+}$ )掺杂量为0.02-0.08摩尔分数，掺杂剂镁离子( $Mg^{2+}$ )的摩尔分数为0.08-0.02，钛离子( $Ti^{4+}$ )为0.01摩尔分数，充分研混后装入底部放有硫磺的刚玉坩埚中，混合物表面也放有硫磺，将坩埚口盖严，还原气氛中1000-1150℃下灼烧5-6小时，高温出炉，冷却至室温，热盐酸浸泡1.5-2小时，热水洗涤至中性，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，所述激活剂为稀土氧化铥，分子式为： $Tm_2O_3$ 。
- 4、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： $Y_2O_2S$ 。
- 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和二氧化钛，分子式分别为： $Mg(OH)_2 \cdot 4MgCO_3 \cdot 6H_2O$ 和 $TiO_2$ 。
- 6、如权利要求2所述的制备方法，其特征在于，所述还原气氛是将装有混合物的刚玉坩埚放入到一个较大的氧化铝坩埚中，在大坩埚中放入碳棒，将刚玉坩埚下半部分埋在碳棒中，氧化铝坩埚口用刚玉片盖严，置于高温炉内。
- 7、如权利要求2所述的制备方法，其特征在于，所述热盐酸浸泡是用50-70℃的2-5%热盐酸。

8、如权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于，所述热水洗涤是用 70-90℃去离子水。

## 橙黄色发射稀土长余辉磷光体

### 技术领域

本发明涉及一种长余辉磷光体，具体地说涉及一种稀土离子激活的橙黄色发射稀土长余辉磷光体。

本发明还涉及上述磷光体的制备方法。

### 背景技术

稀土长余辉磷光体已见公开报道的激活离子主要有：三价铈离子 ( $\text{Ce}^{3+}$ )、三价镨离子 ( $\text{Pr}^{3+}$ )、三价铕离子 ( $\text{Eu}^{3+}$ ) 和二价铕离子 ( $\text{Eu}^{2+}$ )，如山家光男等在日文期刊《希土类》1999 年第 34 期第 226 页上报道的掺三价铈离子的  $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ ，如 Dillo 等在《Phys. Status Solidi (a)》1997 年第 160 卷第 1 期第 255 页上报道的掺三价镨离子的钛酸钙，如村崎嘉典等在日文期刊《希土类》1999 年第 35 期第 41 页上报道的掺三价铕的硫化钇，如 Lindmayer 等在专利 US5043096 中提供的掺二价铕离子的硫化钙等。迄今为止，长余辉磷光体的激活离子尚未涉及到三价铥离子 ( $\text{Tm}^{3+}$ )。

### 发明内容

本发明的目的是提供一种铥离子 ( $\text{Tm}^{3+}$ ) 激活的橙黄色发射稀土长余辉磷光体。

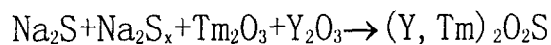
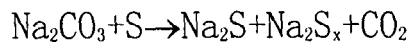
本发明的又一目的在于提供一种上述磷光体的制备方法。

为实现上述目的，本发明提供的磷光体组成为： $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S}:\text{Tm}, \text{Mg}, \text{Ti}$ 。该磷

光体经可见光或紫外光照射，具有显著长余辉发射特性，可用于公共场所停电时，人群疏散安全出口的显示、消防通道的标志以及其它若干特定场合的警示等。

本发明制备上述橙黄色发射稀土长余辉磷光体所用原料为氧化钇( $Y_2O_3$ )、硫磺(S)、碱式碳酸镁( $Mg(OH)_2 \cdot 4MgCO_3 \cdot 6H_2O$ )、二氧化钛( $TiO_2$ )、碳酸钠( $Na_2CO_3$ )及氧化铥( $Tm_2O_3$ )；活性碳为还原剂。

本发明的反应机理及余辉产生原理：



在上述荧光体 $(Y, Tm)_2O_2S$ 中加入能量捕集剂，即二价镁离子和四价钛离子。它们将捕集到热能转移给激活离子铥( $Tm^{3+}$ )。磷光体 $Y_2O_2S:Tm, Mg, Ti$ 经可见光照射后，能量缓慢释放出来， $Tm^{3+}$ 的橙黄色光发射便会产生长的余辉。

磷光体的具体制备方法：按重量比 $Y_2O_3:S:Na_2CO_3=10:3:3$ ，称取原料，按 $Tm^{3+}$ 的掺杂摩尔分数0.08-0.02，称取 $Tm_2O_3$ ，按 $Mg^{2+}$ 摩尔分数为0.02-0.08，称取 $Mg(OH)_2 \cdot 4MgCO_3 \cdot 6H_2O$ ，按 $Ti^{4+}$ 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刚玉坩埚中，压实，将剩余量的硫磺均匀地铺撒在压实的混合物上面，用刚玉片将坩埚口盖严，然后将其放入到一个较大的氧化铝坩埚内，并在刚玉坩埚周围放入适量活性炭，再将大坩埚口用刚玉片盖严，置于高温炉内，加热到1000-1150℃，恒温5-6小时。高温出炉，冷却至室温。产物用50-70℃的2-5%热盐酸浸泡1.5-2小时。倾出清液后，沉淀用70-90℃的去离子

水冲洗至中性，过滤，烘干，得白色粉末。经太阳光或紫外光照射后，磷光体呈现出强的橙黄色余辉发射。

### 具体实施方式

#### 实施例 1

称取氧化钇 ( $Y_2O_3$ ) 11.30g，硫磺 (S) 3.40g，碱式碳酸镁 ( $Mg(OH)_2 \cdot 4MgCO_3 \cdot 6H_2O$ ) 0.210g，二氧化钛 ( $TiO_2$ ) 0.04g，碳酸钠 ( $Na_2CO_3$ ) 3.40g，氧化铥 ( $Tm_2O_3$ ) 0.386g，在玛瑙乳钵中充分研混后，装入底部预先放有 1.40g 硫磺的刚玉坩埚中，压实，将剩余量的 2.00g 硫磺均匀地铺撒在压实的混合物上面，用平板刚玉片将坩埚口盖严，然后将其放入到一个较大的氧化铝坩埚内，把适量碳棒放在大坩埚中的刚玉坩埚周围，使刚玉坩埚下半部埋在碳棒中，用刚玉片盖严大坩埚口，置于高温炉内，加热到 1000℃，恒温 6 小时。高温出炉，冷却至室温。产物用约 50℃ 的 5% 热盐酸浸泡 2 小时。倾出清液后，沉淀用约 70℃ 的去离子水冲洗至中性，过滤，约 80℃ 烘干，得白色粉末。经 XRD 鉴定，产物为硫氧化钇 ( $Y_2O_2S$ )，经太阳光或紫外光照射，磷光体呈现出强的橙黄色长余辉发射。

#### 实施例 2

称取氧化钇 ( $Y_2O_3$ ) 11.30g，硫磺 (S) 3.40g，碱式碳酸镁 ( $Mg(OH)_2 \cdot 4MgCO_3 \cdot 6H_2O$ ) 0.210g，二氧化钛 ( $TiO_2$ ) 0.04g，碳酸钠 ( $Na_2CO_3$ ) 3.40g，氧化铥 ( $Tm_2O_3$ ) 0.386g，在玛瑙乳钵中充分研混后，装入底部预先放有 1.40g 硫磺的刚玉坩埚中，压实，将剩余量的 2.00g 硫磺均匀地铺撒在压实的混合物上面，用平板刚玉片将坩埚口盖严，然后将其放入到一个较大的氧化铝坩埚内，把适量碳棒放在大坩埚中的刚玉坩埚周围，使刚

玉坩埚下半部埋在碳棒中，用刚玉片盖严大坩埚口，置于高温炉内，加热到 1050℃，恒温 6 小时。高温出炉，冷却至室温。产物用约 50℃的 5% 热盐酸浸泡 2 小时。倾出清液后，沉淀用约 70℃的去离子水冲洗至中性，过滤，约 80℃烘干，得白色粉末。经 XRD 鉴定，产物为硫氧化钇 ( $Y_2O_2S$ )，经太阳光或紫外光照射，磷光体呈现出强的橙黄色长余辉发射。

### 实施例 3

称取氧化钇 ( $Y_2O_3$ ) 11.30g，硫磺 (S) 3.40g，碱式碳酸镁 ( $Mg(OH)_2 \cdot 4MgCO_3 \cdot 6H_2O$ ) 0.210g，二氧化钛 ( $TiO_2$ ) 0.04g，碳酸钠 ( $Na_2CO_3$ ) 3.40g，氧化铈 ( $Tm_2O_3$ ) 0.386g，在玛瑙乳钵中充分研混后，装入底部预先放有 1.40g 硫磺的刚玉坩埚中，压实，将剩余量的 2.00g 硫磺均匀地铺撒在压实的混合物上面，用平板刚玉片将坩埚口盖严，然后将其放入到一个较大的氧化铝坩埚内，把适量碳棒放在大坩埚中的刚玉坩埚周围，使刚玉坩埚下半部埋在碳棒中，用刚玉片盖严大坩埚口，置于高温炉内，加热到 1150℃，恒温 6 小时。高温出炉，冷却至室温。产物用约 50℃的 5% 热盐酸浸泡 2 小时。倾出清液后，沉淀用约 70℃的去离子水冲洗至中性，过滤，约 80℃烘干，得白色粉末。经 XRD 鉴定，产物为硫氧化钇 ( $Y_2O_2S$ )，经太阳光或紫外光照射，磷光体呈现出强的橙黄色长余辉发射。

### 实施例 4

称取氧化钇 ( $Y_2O_3$ ) 11.30g，硫磺 (S) 3.40g，碱式碳酸镁 ( $Mg(OH)_2 \cdot 4MgCO_3 \cdot 6H_2O$ ) 0.420g，二氧化钛 ( $TiO_2$ ) 0.04g，碳酸钠 ( $Na_2CO_3$ ) 3.40g，氧化铈 ( $Tm_2O_3$ ) 0.193g。在玛瑙乳钵中充分研混后，装入底部预先放有 1.40g 硫磺的刚玉坩埚中，压实，将剩余的 2.00g 硫磺均匀地铺撒

在压实的混合物上面，用平板刚玉片将坩埚口盖严，然后将其放入到一个较大的氧化铝坩埚内，把适量碳棒放在大坩埚中的刚玉坩埚周围，使刚玉坩埚下半部埋在碳棒中，用刚玉片盖严大坩埚口，置于高温炉内，加热到 1050℃，恒温 5h。高温出炉，冷却至室温。产物用约 70℃ 的 2% 热盐酸浸泡 1.5h。倾出清液后，沉淀用约 90℃ 的去离子水冲洗至中性，过滤，约 80℃ 烘干，得白色粉末。经 XRD 鉴定，产物为硫氧化钇 ( $Y_2O_2S$ )，经太阳光或紫外光照射，磷光体呈现出强的橙黄色长余辉发射。

#### 实施例 5

称取氧化钇 ( $Y_2O_3$ ) 11.30g，硫磺 (S) 3.40g，碱式碳酸镁 ( $Mg(OH)_2 \cdot 4MgCO_3 \cdot 6H_2O$ ) 0.105g，二氧化钛 ( $TiO_2$ ) 0.04g，碳酸钠 ( $Na_2CO_3$ ) 3.40g，氧化铈 ( $Tm_2O_3$ ) 0.772g，在玛瑙乳钵中充分研混后，装入底部预先放有 1.40g 硫磺的刚玉坩埚中，压实，将剩余量的 2.00g 硫磺均匀地铺撒在压实的混合物上面，用平板刚玉片将坩埚口盖严，然后将其放入到一个较大的氧化铝坩埚内，把适量碳棒放在大坩埚中的刚玉坩埚周围，使刚玉坩埚下半部埋在碳棒中，用刚玉片盖严大坩埚口，置于高温炉内，加热到 1050℃，恒温 5.5 小时。高温出炉，冷却至室温。产物用约 60℃ 的 5% 热盐酸浸泡 2 小时。倾出清液后，沉淀用约 80℃ 的去离子水冲洗至中性，过滤，约 80℃ 烘干，得白色粉末。经 XRD 鉴定，产物为硫氧化钇 ( $Y_2O_2S$ )，经太阳光或紫外光照射，磷光体呈现出强的橙黄色长余辉发射。