



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03109879.7

[43] 公开日 2003年9月24日

[11] 公开号 CN 1443827A

[22] 申请日 2003.4.17 [21] 申请号 03109879.7

[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 吕玉华 李成宇

权利要求书 1 页 说明书 10 页

[54] 发明名称 长余辉发光材料磷酸锌的制备方法

[57] 摘要

一种长余辉发光材料磷酸锌，其化学表示式为： $[Zn_{(1-x-y-z+m)}M_xN_y]_3(PO_4)_2:zMn$ 。M 为 Li、Na、K、Sc、Y、La、Ce、Pr、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 或/Lu，N 为 Al、Ga、In、Ti、Zr、Si、Ge、Sn 或 Pb，x、y、z 和 m 指摩尔系数，其制备方法是将表示式中元素的碳酸盐、氧化物、磷酸盐、硝酸盐、醋酸盐、硫酸盐等原料的混合物和助熔剂，研磨并混合均匀后，选择空气、氮气、炭、一氧化碳气体、氢气或氮氢混合气，200~600℃预烧结 2~6 小时，冷至室温，取出再次充分研磨并混合均匀，500~1100℃烧结 4~10 小时，即得产品；在一定光照时间下，移走光源后，可产生红色、橙黄色、黄绿色的长余辉发光效果。

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

- 1、一种以磷酸锌为基质的长余辉发光材料，具有如下化学结构式：



式中：M 和 N 分别为一种金属阳离子盐；x、y、z 和 m 指相应掺杂离子相对于 Zn 原子所占有的摩尔百分比系数， $x=0\sim 6\text{mol}\%$ ， $y=0\sim 6\text{mol}\%$ ， $z=0.01\sim 10\text{mol}\%$ ， $m=0\sim 10\text{mol}\%$ 。

2、如权利要求 1 所述的长余辉发光材料磷酸锌，其特征在于，所述 M 为 Li、Na、K、Sc、Y、La、Ce、Pr、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb 或 Lu。

3、如权利要求 1 所述的长余辉发光材料磷酸锌，其特征在于，所述 N 为 Al、Ga、In、Ti、Zr、Si、Ge、Sn 或 Pb。

4、一种制备上述长余辉发光材料磷酸锌的方法，按权利要求 1 所述的组成和比例称取相应元素的碳酸盐、氧化物、磷酸盐、硝酸盐、醋酸盐或硫酸盐的混合物和助熔剂，研磨并混合均匀后，选择空气、氮气、炭、一氧化碳气体、氢气或氮氢混合气，在 $200\sim 600^\circ\text{C}$ 预烧结 2~6 小时，冷至室温，取出再次充分研磨并混合均匀， $500\sim 1100^\circ\text{C}$ 烧结 4~10 小时，将样品取出研磨即得产品。

5、如权利要求 4 所述的制备方法，其特征在于，所述助熔剂为三氧化二硼或硼酸。

长余辉发光材料磷酸锌的制备方法

技术领域

本发明涉及一种长余辉发光材料磷酸锌的制备方法，更具体地说，涉及一种黄绿色、橙黄色，特别是红色长余辉发光材料磷酸锌的组成和制备方法。

背景技术

如同其它照明及显示行业一样，追求兰、绿、红三基色长余辉发光材料以实现全色夜光照明是长余辉发光材料行业的最终目标。然而，截至目前，人们仅仅研究和开发出余辉性能优良的兰色和绿色长余辉材料，而严重缺乏优良的红色长余辉发光材料。最近，Royce等在专利 US5,650,094 中，公开了一种稀土激活的二价钛酸盐红色长余辉材料 $(\text{CaZnMg})\text{TiO}_3:\text{Pr}$ ，其余辉仅仅持续 10min。目前，商业的红色长余辉材料仍然采用化学性能极不稳定的碱土金属硫化物，该体系遇水极易分解，必须通过包膜技术才能达到全天候稳定使用的商业化目的，因而，相应的增加了生产成本。另外该材料的余辉时间也很短，虽然，许多专利如 CN1351640A，US5,043,096 等，通过改进合成路径和组成等各种方法致力于余辉性能的提高，但是，该体系材料的余辉时间也不过 1~2h。因此，本发明主要致力于一种新型红色长余辉发光材料的制备。

长余辉材料，是一种新型的能源材料和节能材料。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。利用长余辉材料的储光—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。红色具有色泽鲜艳，明亮醒目的特点，因而，可以想像红色长余辉发光材料在长余辉行业中占有特殊的地位和应用前景。

发明内容

本发明的目的是提供一种新型长余辉发光材料磷酸锌及其制备方法。

本发明所选的基质材料为不同化学结构的磷酸锌包括 α 、 β 和 γ 三种型态。主要激活是锰离子，辅助激活剂为一种或两种以上的低价态和高价态的金属离子。当基质吸收一定的能量以后，一部分会转移

并被辅助激活剂捕获，随后，在热激励下，在室温缓慢释放并将能量传递给主激活剂锰离子。最后，由锰离子发出余辉。通过控制温度、掺杂离子种类和浓度等各种工艺条件，该体系可以发射出黄绿色、橙黄色和红色长余辉。其中 α 型磷酸锌的主要余辉光谱分布在黄绿和橙黄区域。而 β 和 γ 两种类型的磷酸锌的余辉光谱主要分布在红色区域。

本发明长余辉发光材料按以下步骤通过高温固相法合成：按化学表示式 $[\text{Zn}_{(1-x-y-z+m)}\text{M}_x\text{N}_y]_3(\text{PO}_4)_2:\text{zMn}$ ，其中M为Li、Na、K、Sc、Y、La、Ce、Pr、Sm、Eu、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb或/Lu；N为Al、Ga、In、Ti、Zr、Si、Ge、Sn或Pb；x、y、z和m指相应掺杂离子相对于Zn原子所占有的摩尔百分比系数， $x=0\sim 6\text{mol}\%$ ， $y=0\sim 6\text{mol}\%$ ， $z=0.01\sim 10\text{mol}\%$ ， $m=0\sim 10\text{mol}\%$ 。按照上述化学表示式称取相应元素的碳酸盐、氧化物、磷酸盐、硝酸盐、醋酸盐、硫酸盐的混合物和助熔剂氧化硼或硼酸，充分研磨并混合均匀后，选择空气、氮气、炭、一氧化碳气体、氢气或氮氢混合气，分两步烧结：首先，在较低温度 $200\sim 600^\circ\text{C}$ 预烧结 $2\sim 6$ 小时，冷至室温时，取出再次充分研磨并混合均匀，然后，再在 $500\sim 1100^\circ\text{C}$ 烧结 $4\sim 10$ 小时。最后，将样品取出研磨即得产品。

本发明制备方法简单，制得的长余辉材料余辉色泽多样，可以呈现黄绿色、橙黄色和红色三种颜色；余辉明亮，余辉时间长，其余辉可以持续 $0.5\sim 4\text{h}$ ，其中红色长余辉在暗环境中至少 1h 以后，仍然可以用肉眼分辨；同时，这种长余辉材料制备工艺简单，生产成本低

廉，产品化学性质稳定，蓬松非常易研磨，无放射性，不会对环境造成危害。

此处通过以下实施例对本发明进行进一步的阐述，但是，这并不意味着本发明的内容局限于本文所述的细节，

具体实施方式

实施例 1:

按照化学式 $(\text{Zn}_{0.85}\text{Zr}_{0.05}\text{Mn}_{0.10})_3(\text{PO}_4)_2$ 准确称取 2.55mol ZnO, 2mol $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 0.15mol ZrO_2 和 0.3mol MnO, 以及 0.01mol B_2O_3 作助溶剂, 充分混匀后, 在空气中, 200℃下预烧结 6 小时, 冷至室温后, 取出再次充分研磨并在空气中, 900℃下反应 10 小时, 样品经粉末 X 射线衍射仪分析主要物相为 γ - $(\text{Zn})_3(\text{PO}_4)_2$, 经紫外线照射 30 分钟, 样品发射出红色长余辉, 其余辉时间可持续约 1 小时左右。

实施例 2:

按照化学式 $(\text{ZnSm}_{0.01}\text{Mn}_{0.04})_3(\text{PO}_4)_2$. 准确称取 3mol ZnO, 2mol $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 0.015mol Sm_2O_3 和 0.12mol MnCl_2 , 以及 0.01mol H_3BO_3 作助溶剂, 充分混匀后, 在空气中, 600℃下预烧结 2 小时, 冷至室温后, 取出再次充分研磨并在在空气中, 1100℃下反应 4 小时, 样品经粉末 X 射线衍射仪分析主要物相为 β - $(\text{Zn})_3(\text{PO}_4)_2$, 经紫外线照射 30 分钟, 样品发射出红色长余辉, 其余辉时间可持续约 3 小时左右。

实施例 3:

按照化学式 $(\text{Zn}_{0.934}\text{Li}_{0.001}\text{Si}_{0.06}\text{Mn}_{0.005})_3(\text{PO}_4)_2$. 准确称取 2.802mol ZnO, 2mol $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 0.0015mol Li_2CO_3 , 0.18mol SiO_2 和 0.015mol

MnCO₃, 以及 0.01mol H₃BO₃ 作助溶剂, 充分混匀后, 在炭还原气氛中, 400℃下预烧结 4 小时, 冷至室温后, 取出再次充分研磨并在炭还原气氛中, 850℃下反应 8 小时, 样品经粉末 X 射线衍射仪分析主要物相为 α-(Zn)₃(PO₄)₂, 经紫外线照射 30 分钟, 样品发射出黄绿色长余辉, 其余辉时间可持续约 0.5 小时左右。

实施例 4:

按照化学式(Zn_{0.9399}Sn_{0.06}Mn_{0.0001})₃(PO₄)₂. 准确称取 2.8197mol ZnO, 2mol (NH₄)₂HPO₄, 0.18mol SnO₂ 和 0.0003mol MnCO₃, 以及 0.01mol B₂O₃ 作助溶剂, 充分混匀后, 在炭还原气氛中, 200℃下预烧结 3 小时, 冷至室温后, 取出再次充分研磨并在炭还原气氛中, 500℃下反应 10 小时, 样品经粉末 X 射线衍射仪分析主要物相为 α-(Zn)₃(PO₄)₂, 经紫外线照射 30 分钟, 样品发射出黄色长余辉, 其余辉时间可持续约 1 小时左右。

实施例 5:

按照化学式(Zn_{1.08}Mn_{0.02})₃(PO₄)₂. 准确称取 3.24mol ZnO, 2mol (NH₄)₂HPO₄ 和 0.06mol Mn(acetate)₂, 以及 0.01mol H₃BO₃ 作助溶剂, 充分混匀后, 在一氧化碳气氛中, 400℃下预烧结 6 小时, 冷至室温后, 取出再次充分研磨并在一氧化碳气氛中, 1000℃下反应 10 小时, 样品经粉末 X 射线衍射仪分析主要物相为 β-(Zn)₃(PO₄)₂, 经紫外线照射 30 分钟, 样品发射出红色长余辉, 其余辉时间可持续约 3 小时左右。

实施例 6:

按照化学式 $(\text{Zn}_{0.929}\text{Tm}_{0.06}\text{Ge}_{0.001}\text{Mn}_{0.01})_3(\text{PO}_4)_2$ 准确称取 2.787mol ZnO, 2mol $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 0.09mol Tm_2O_3 , 0.003mol GeO_2 和 0.03mol MnO_2 , 以及 0.01mol B_2O_3 作助溶剂, 充分混匀后, 在空气中, 500°C 下预烧结 2 小时, 冷至室温后, 取出再次充分研磨并在空气中, 950°C 下反应 7 小时, 样品经粉末 X 射线衍射仪分析主要物相为 β - $(\text{Zn})_3(\text{PO}_4)_2$, 经紫外线照射 30 分钟, 样品发射出红色长余辉, 其余辉时间可持续约 4 小时左右。

实施例 7:

按照化学式 $(\text{Zn}_{0.94}\text{Gd}_{0.02}\text{Pb}_{0.02}\text{Mn}_{0.02})_3(\text{PO}_4)_2$ 准确称取 2.82mol ZnO, 2mol $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 0.03mol Gd_2O_3 , 0.06mol PbO_2 和 0.06mol MnO , 以及 0.01mol B_2O_3 作助溶剂, 充分混匀后, 在空气中, 300°C 下预烧结 3 小时, 冷至室温后, 取出再次充分研磨并在空气中, 980°C 下反应 2 小时, 样品经粉末 X 射线衍射仪分析主要物相为 β - $(\text{Zn})_3(\text{PO}_4)_2$, 经紫外线照射 30 分钟, 样品发射出红色长余辉, 其余辉时间可持续约 3 小时左右。

实施例 8:

按照化学式 $(\text{Zn}_{0.90}\text{Tb}_{0.05}\text{Mn}_{0.05})_3(\text{PO}_4)_2$ 准确称取 2.7mol ZnO, 2mol $(\text{NH}_4)_2\text{H}_2\text{PO}_4$, 0.0375mol Tb_4O_7 和 0.15mol MnO , 以及 0.01mol B_2O_3 作助溶剂, 充分混匀后, 在 H_2 还原气氛中, 400°C 下预烧结 6 小时, 冷至室温后, 取出再次充分研磨并在 H_2 还原气氛中, 900°C 下反应 10 小时, 样品经粉末 X 射线衍射仪分析主要物相为 γ - $(\text{Zn})_3(\text{PO}_4)_2$, 经紫外线照射 30 分钟, 样品发射出红色长余辉, 其余辉时间可持续约

1 小时左右。

实施例 9:

按照化学式 $(\text{Zn}_{0.91}\text{Sc}_{0.05}\text{Mn}_{0.04})_3(\text{PO}_4)_2$, 准确称取 2.73mol ZnO, 2mol $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 0.075mol Sc_2O_3 和 0.12mol MnO_2 , 以及 0.01mol B_2O_3 作助溶剂, 充分混匀后, 在 H_2 还原气氛中, 200°C 下预烧结 6 小时, 冷至室温后, 取出再次充分研磨并在 H_2 还原气氛中, 800°C 下反应 10 小时, 样品经粉末 X 射线衍射仪分析主要物相为 α $-(\text{Zn})_3(\text{PO}_4)_2$, 经紫外线照射 30 分钟, 样品发射出红色长余辉, 其余辉时间可持续约 1.5 小时左右。

实施例 10:

按照化学式 $(\text{Zn}_{0.90}\text{Dy}_{0.05}\text{Mn}_{0.05})_3(\text{PO}_4)_2$, 准确称取 2.7mol ZnO, 2mol $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 0.075mol Dy_2O_3 和 0.15mol MnO, 以及 0.01mol B_2O_3 作助溶剂, 充分混匀后, 在空气中, 500°C 下预烧结 6 小时, 冷至室温后, 取出再次充分研磨并在空气中, 950°C 下反应 5 小时, 样品经粉末 X 射线衍射仪分析主要物相为 β $-(\text{Zn})_3(\text{PO}_4)_2$, 经紫外线照射 30 分钟, 样品发射出红色长余辉, 其余辉时间可持续约 1 小时左右。

实施例 11:

按照化学式 $(\text{Zn}_{0.97}\text{Nd}_{0.02}\text{Mn}_{0.01})_3(\text{PO}_4)_2$, 准确称取 2.91mol ZnO, 2mol $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 0.03mol Nd_2O_3 和 0.03mol MnCO_3 , 以及 0.01mol B_2O_3 作助溶剂, 充分混匀后, 在空气中, 300°C 下预烧结 6 小时, 冷至室温后, 取出再次充分研磨并在空气中, 900°C 下反应 10 小时, 样品经粉末 X 射线衍射仪分析主要物相为 γ $-(\text{Zn})_3(\text{PO}_4)_2$, 经紫外线照

射 30 分钟，样品发射出红色长余辉，其余辉时间可持续约 1 小时左右。

实施例 12:

按照化学式 $(\text{Zn}_{0.91}\text{Er}_{0.04}\text{Mn}_{0.05})_3(\text{PO}_4)_2$ ，准确称取 2.73mol ZnO, 2mol $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 0.06mol Er_2O_3 和 0.15mol MnO, 以及 0.01mol H_3BO_3 作助溶剂，充分混匀后，在混合气 N_2 和 H_2 还原气氛中，600 °C 下预烧结 4 小时，冷至室温后，取出再次充分研磨并在混合气 N_2 和 H_2 还原气氛中，950 °C 下反应 6 小时，样品经粉末 X 射线衍射仪分析主要物相为 β - $(\text{Zn})_3(\text{PO}_4)_2$ ，经紫外线照射 30 分钟，样品发射出红色长余辉，其余辉时间可持续约 1.5 小时左右。

实施例 13:

按照化学式 $(\text{Zn}_{0.94}\text{Na}_{0.01}\text{In}_{0.02}\text{Mn}_{0.03})_3(\text{PO}_4)_2$ ，准确称取 2.82mol ZnO, 2mol $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 0.015mol Na_2CO_3 , 0.03 In_2O_3 和 0.09mol MnO, 以及 0.01mol H_3BO_3 作助溶剂，充分混匀后，在 N_2 气气氛中，500 °C 下预烧结 4 小时，冷至室温后，取出再次充分研磨并在 N_2 气气氛中，1000 °C 下反应 5 小时，样品经粉末 X 射线衍射仪分析主要物相为 β - $(\text{Zn})_3(\text{PO}_4)_2$ ，经紫外线照射 30 分钟，样品发射出红色长余辉，其余辉时间可持续约 2 小时左右。

实施例 14:

按照化学式 $(\text{Zn}_{0.94}\text{Y}_{0.01}\text{Ga}_{0.02}\text{Mn}_{0.03})_3(\text{PO}_4)_2$ ，准确称取 2.82mol ZnO, 2mol $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 0.015mol Y_2O_3 , 0.03 Ga_2O_3 和 0.09mol MnO, 以及 0.01mol H_3BO_3 作助溶剂，充分混匀后，在 N_2 气气氛中，400 °C 下预

烧结 6 小时，冷至室温后，取出再次充分研磨并在 N_2 气氛中， $1050^\circ C$ 下反应 3 小时，样品经粉末 X 射线衍射仪分析主要物相为 β - $(Zn)_3(PO_4)_2$ ，经紫外线照射 30 分钟，样品发射出红色长余辉，其余辉时间可持续约 1.5 小时左右。

实施例 15:

按照化学式 $(Zn_{0.94}K_{0.02}Al_{0.02}Mn_{0.02})_3(PO_4)_2$ 准确称取 2.82mol ZnO, 2mol $(NH_4)_2HPO_4$, 0.03mol K_2CO_3 , 0.03 Al_2O_3 和 0.06mol MnO, 以及 0.01mol H_3BO_3 作助溶剂，充分混匀后，在 N_2 气氛中， $600^\circ C$ 下预烧结 4 小时，冷至室温后，取出再次充分研磨并在 N_2 气氛中， $950^\circ C$ 下反应 8 小时，样品经粉末 X 射线衍射仪分析主要物相为 β - $(Zn)_3(PO_4)_2$ ，经紫外线照射 30 分钟，样品发射出红色长余辉，其余辉时间可持续约 2 小时左右。

实施例 16:

按照化学式 $(Zn_{0.94}La_{0.03}Mn_{0.03})_3(PO_4)_2$ 准确称取 2.82mol ZnO, 2mol $(NH_4)_2HPO_4$, 0.045mol La_2O_3 和 0.09mol MnO, 以及 0.01mol H_3BO_3 作助溶剂，充分混匀后，在一氧化碳气氛中， $500^\circ C$ 下预烧结 3 小时，冷至室温后，取出再次充分研磨并在一氧化碳气氛中， $950^\circ C$ 下反应 8 小时，样品经粉末 X 射线衍射仪分析主要物相为 β - $(Zn)_3(PO_4)_2$ ，经紫外线照射 30 分钟，样品发射出红色长余辉，其余辉时间可持续约 2.5 小时左右。

实施例 17:

按照化学式 $(Zn_{0.92}Yb_{0.03}Ti_{0.01}Mn_{0.04})_3(PO_4)_2$ 准确称取 2.76mol ZnO,

2mol $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 0.03mol TiO_2 , 0.045mol Yb_2O_3 和 0.12mol MnO , 以及 0.01mol B_2O_3 作助溶剂, 充分混匀后, 在空气中, 200°C 下预烧结 5 小时, 冷至室温后, 取出再次充分研磨并在空气中, 950°C 下反应 8 小时, 样品经粉末 X 射线衍射仪分析主要物相为 $\beta - (\text{Zn})_3(\text{PO}_4)_2$, 经紫外线照射 30 分钟, 样品发射出红色长余辉, 其余辉时间可持续约 1.5 小时左右。

实施例 18:

按照化学式 $(\text{Zn}_{0.91}\text{Eu}_{0.03}\text{Sn}_{0.01}\text{Mn}_{0.05})_3(\text{PO}_4)_2$ 准确称取 2.73mol ZnO , 2mol $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, 0.09mol EuSO_4 , 0.03mol SnO_2 和 0.15mol MnO , 以及 0.01mol B_2O_3 作助溶剂, 充分混匀后, 在一氧化碳气氛中, 600°C 下预烧结 5 小时, 冷至室温后, 取出再次充分研磨并在一氧化碳气氛中, 1000°C 下反应 6 小时, 样品经粉末 X 射线衍射仪分析主要物相为 $\beta - (\text{Zn})_3(\text{PO}_4)_2$, 经紫外线照射 30 分钟, 样品发射出红色长余辉, 其余辉时间可持续约 4 小时左右。