



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03127159.6

[43] 公开日 2004 年 9 月 1 日

[11] 公开号 CN 1524926A

[22] 申请日 2003.9.17 [21] 申请号 03127159.6

[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 5625 号

[72] 发明人 苏 锵 王 静 吕玉华

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图 2 页

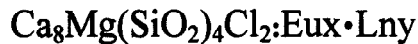
[54] 发明名称 稀土绿色长余辉发光材料及其制备方法

[57] 摘要

本发明属于一种稀土绿色长余辉发光材料，具有如下结构： $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_2)_4\text{Cl}_2 : \text{Eu}_x \cdot \text{Ln}_y$ ，其中 $0.005 \leq x \leq 0.10$ ， $0.006 \leq y \leq 0.10$ ，按基质原料的摩尔系数比为 $\text{CaCO}_3 : \text{MgO} : \text{SiO}_2 : \text{CaCl}_2 = 7 : 1 : 4 : 1.5$ ，助溶剂为 B_2O_3 ，按掺杂摩尔分数，分别称取 Eu_2O_3 和 Ln 离子的氧化物，充分研磨并混合均匀后，在还原气氛中，分两步烧结：首先，在较低温度 $400 \sim 700^\circ\text{C}$ 预烧结 $4 \sim 6$ 小时，再于 $1000 \sim 1200^\circ\text{C}$ 烧结 $6 \sim 10$ 小时，将样品取出研磨、洗涤过滤并烘干，最终得到产品。制备方法简单，制得的长余辉材料激发范围宽，可很好地吸收紫外和可见光，余辉明亮，余辉衰减缓慢，同时，这种长余辉材料耐水性好，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

1. 一种稀土绿色长余辉发光材料具有如下结构:



其中 $0.005 \leq x \leq 0.10$, $0.006 \leq y \leq 0.10$

2. 一种权利要求 1 所述的稀土绿色长余辉发光材料的制备方法, 其特征在于按基质原料的摩尔系数比为 $\text{CaCO}_3:\text{MgO}:\text{SiO}_2:\text{CaCl}_2 = 7:1:4:1.5$, 助溶剂为 B_2O_3 , 基质原料与助溶剂的摩尔比为 $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_2)_4\text{Cl}_2:\text{B}_2\text{O}_3 = 1: 0.05$, 按掺杂摩尔分数, 分别称取 Eu_2O_3 和 Ln 离子的氧化物, Ln 选自 Al、Ga、Ti、Zr、La、Pr、Nd、Dy、Ho 或 Er 中的一种元素; 充分研磨并混合均匀后, 在炭、一氧化碳气体、纯 H_2 气或 N_2 和 H_2 的混合气的还原气氛中, 分两步烧结: 首先, 在较低温度 $400\sim 700^\circ\text{C}$ 预烧结 $4\sim 6$ 小时, 冷至室温, 取出再次充分研磨并混合均匀, $1000\sim 1200^\circ\text{C}$ 烧结 $6\sim 10$ 小时, 将样品取出研磨, 然后用沸水洗涤过滤并烘干, 最终得到产品。

稀土绿色长余辉发光材料及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种稀土绿色长余辉发光材料及其制备方法。

背景技术

长余辉发光材料的历史可以追溯到 19 世纪，传统的长余辉材料主要有硫化锌（ZnS）和碱土硫化物（MS，M=Ca，Sr）两个体系，其特点是：1. 余辉持续的时间一般在 0.5—2 小时，余辉亮度偏低；2. 化学稳定性差，在空气中易分解，在阳光照射下易变灰至黑；因此，无法满足实用的要求。为了提高该材料的发光亮度，延长余辉时间，人们掺入了 Co，Ra 等放射性元素。但是，由于这种改进后的材料对环境和人身的不友好，其使用受到了极大的限制。进入九十年代，一种新型高效的长余辉材料稀土掺杂的碱土铝酸盐体系的发现，极大地促进了长余辉的研究和发展。这种材料其长余辉发光亮度、余辉持续时间均显著优于上述的硫化物体系，因此，该体系的产品广泛地应用到生产及人民生活的各个方面。主要有三大用途：低度应急照明、指示标记和装饰美化等。但是这类材料也存在耐水性差，对原料的纯度和形态要求高等缺点，因而，在一定程度上不能很好地满足对长余辉发光材料的要求。

1992 年，X. Zhang 曾发表过 $\text{Ca}_3\text{Mg}(\text{SiO}_2)_4\text{Cl}_2: \text{Eu}^{2+}$ 的激发和发射

光谱的研究结果 (J. Electrochem. Soc. V139 No.2, pp.622-625, 1992); 随后, H. Lin 等发表了 $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_2)_4\text{Cl}_2: \text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{2+}$ 中 $\text{Ce}^{3+} \rightarrow \text{Eu}^{2+}$ 的能量传递 (Optical Materials V18, pp.397-401, 2002)。但是, 至今仍未见到有关该体系长余辉性能的报道。因此, 本发明主要致力于一种新型耐水性和稳定性优良, 余辉性能高且时间长的稀土掺杂的卤硅酸盐绿色长余辉发光材料的制备。

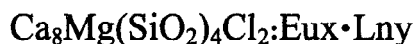
发明内容

本发明的目的是提供一种稀土绿色长余辉发光材料;

本发明的另一目的是提供一种稀土绿色长余辉发光材料的制备方法。

本发明所选的基质材料为 $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_2)_4\text{Cl}_2$ 。主要发光离子是 Eu^{2+} , 辅助激活离子为一种三价或四价的金属离子。当 Eu^{2+} 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, 缓慢释放并将能量传递给主激活剂 Eu^{2+} 离子。最后, 由 Eu^{2+} 发出余辉。

本发明长余辉发光材料具有如下结构:



其中 $0.005 \leq x \leq 0.10$, $0.006 \leq y \leq 0.10$

按以下步骤通过高温固相法合成: 按基质原料的摩尔系数比为 $\text{CaCO}_3:\text{MgO}:\text{SiO}_2:\text{CaCl}_2=7:1:4:1.5$, 助溶剂为 B_2O_3 , 基质与助溶剂的摩尔比为 $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_2)_4\text{Cl}_2:\text{B}_2\text{O}_3=1: 0.05$, 按掺杂摩尔分数, 分别称取 Eu_2O_3 和 Ln 离子的氧化物, Ln 选自 Al、Ga、Ti、Zr、La、Pr、

Nd、Dy、Ho 或 Er 中的一种元素；充分研磨并混合均匀后，在炭、一氧化碳气体（CO）、纯 H₂ 气或 N₂ 和 H₂ 的混合气的还原气氛中，分两步烧结：首先，在较低温度 400~700℃ 预烧结 4~6 小时，冷至室温，取出再次充分研磨并混合均匀，1000~1200℃ 烧结 6~10 小时，将样品取出研磨，然后用沸水洗涤过滤并烘干，最终得到产品。

本发明制备方法简单，制得的长余辉材料激发范围宽，可很好地吸收紫外和可见光（如附图 1），发射位于 500nm 附近（如附图 2），余辉明亮，余辉衰减缓慢（如附图 3），其余辉可以持续 8 小时左右，仍然可以用肉眼分辨；同时，这种长余辉材料耐水性好，无放射性，不会对环境造成危害。

具体实施方式

实施例 1:

称取碳酸钙（CaCO₃）14.01g，氧化镁（MgO）0.81g，二氧化硅（SiO₂）4.81g，无水氯化钙（CaCl₂）3.33g，三氧化二铕（Eu₂O₃）0.14g，三氧化二铝（Al₂O₃）0.05g，三氧化二硼（B₂O₃）0.07g，于玛瑙研钵中充分研磨并混合均匀后，在炭棒的还原气氛中，分两步烧结：首先，在较低温度 400℃ 预烧结 6 小时，冷至室温，取出再次充分研磨并混合均匀，1000℃ 烧结 10 小时。将样品取出研磨，然后用沸水洗涤过滤并烘干，最终得到样品，经粉末 X 射线衍射仪分析主要物相为 Ca₈Mg(SiO₂)₄Cl₂，经紫外线照射，样品发射出较强绿色长余辉。

实施例 2:

称取碳酸钙（CaCO₃）14.01g，氧化镁（MgO）0.81g，二氧化

硅 (SiO_2) 4.81g, 无水氯化钙 (CaCl_2) 3.33g, 三氧化二铈 (Eu_2O_3) 0.28g, 三氧化二镓 (Ga_2O_3) 0.15g, 三氧化二硼 (B_2O_3) 0.07g, 于玛瑙研钵中充分研磨并混合均匀后, 在一氧化碳 (CO) 的还原气氛中, 分两步烧结: 首先, 在较低温度 500°C 预烧结 5 小时, 冷至室温, 取出再次充分研磨并混合均匀, 1100°C 烧结 8 小时。将样品取出研磨, 然后用沸水洗涤过滤并烘干, 最终得到样品, 经粉末 X 射线衍射仪分析主要物相为 $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_2)_4\text{Cl}_2$, 经紫外线照射, 样品发射出较强绿色长余辉。

实施例 3:

称取碳酸钙 (CaCO_3) 14.01g, 氧化镁 (MgO) 0.81g, 二氧化硅 (SiO_2) 4.81g, 无水氯化钙 (CaCl_2) 3.33g, 三氧化二铈 (Eu_2O_3) 0.56g, 三氧化二镧 (La_2O_3) 0.52g, 三氧化二硼 (B_2O_3) 0.07g, 于玛瑙研钵中充分研磨并混合均匀后, 在氢气 (H_2) 的还原气氛中, 分两步烧结: 首先, 在较低温度 700°C 预烧结 4 小时, 冷至室温, 取出再次充分研磨并混合均匀, 1200°C 烧结 6 小时。将样品取出研磨, 然后用沸水洗涤过滤并烘干, 最终得到样品, 经粉末 X 射线衍射仪分析主要物相为 $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_2)_4\text{Cl}_2$, 经紫外线照射, 样品发射出较强绿色长余辉。

实施例 4:

称取碳酸钙 (CaCO_3) 14.01g, 氧化镁 (MgO) 0.81g, 二氧化硅 (SiO_2) 4.81g, 无水氯化钙 (CaCl_2) 3.33g, 三氧化二铈 (Eu_2O_3) 1.41g, 二氧化钛 (TiO_2) 0.64g, 三氧化二硼 (B_2O_3) 0.07g, 于玛瑙

研钵中充分研磨并混合均匀后，在 N_2 和 H_2 的混合气的还原气氛中，分两步烧结：首先，在较低温度 $500^\circ C$ 预烧结 6 小时，冷至室温，取出再次充分研磨并混合均匀， $1100^\circ C$ 烧结 10 小时。将样品取出研磨，然后用沸水洗涤过滤并烘干，最终得到样品，经粉末 X 射线衍射仪分析主要物相为 $Ca_8Mg(SiO_2)_4Cl_2$ ，经紫外线照射，样品发射出较强绿色长余辉。

实施例 5:

称取碳酸钙 ($CaCO_3$) 14.01g，氧化镁 (MgO) 0.81g，二氧化硅 (SiO_2) 4.81g，无水氯化钙 ($CaCl_2$) 3.33g，三氧化二铈 (Eu_2O_3) 2.82g，二氧化锆 (ZrO_2) 1.97g，三氧化二硼 (B_2O_3) 0.07g，于玛瑙研钵中充分研磨并混合均匀后，在 N_2 和 H_2 的混合气的还原气氛中，分两步烧结：首先，在较低温度 $500^\circ C$ 预烧结 5 小时，冷至室温，取出再次充分研磨并混合均匀， $1200^\circ C$ 烧结 7 小时。将样品取出研磨，然后用沸水洗涤过滤并烘干，最终得到样品，经粉末 X 射线衍射仪分析主要物相为 $Ca_8Mg(SiO_2)_4Cl_2$ ，经紫外线照射，样品发射出较强绿色长余辉。

实施例 6:

称取碳酸钙 ($CaCO_3$) 14.01g，氧化镁 (MgO) 0.81g，二氧化硅 (SiO_2) 4.81g，无水氯化钙 ($CaCl_2$) 3.33g，三氧化二铈 (Eu_2O_3) 0.56g，氧化镨 (Pr_6O_{11}) 0.54g，三氧化二硼 (B_2O_3) 0.07g，于玛瑙研钵中充分研磨并混合均匀后，在一氧化碳 (CO) 的还原气氛中，分两步烧结：首先，在较低温度 $500^\circ C$ 预烧结 6 小时，冷至室温，取

出再次充分研磨并混合均匀，1100℃烧结 10 小时。将样品取出研磨，然后用沸水洗涤过滤并烘干，最终得到样品，经粉末 X 射线衍射仪分析主要物相为 $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_2)_4\text{Cl}_2$ ，经紫外线照射，样品发射出较强绿色长余辉。

实施例 7:

称取碳酸钙 (CaCO_3) 14.01g，氧化镁 (MgO) 0.81g，二氧化硅 (SiO_2) 4.81g，无水氯化钙 (CaCl_2) 3.33g，三氧化二铈 (Eu_2O_3) 0.84g，三氧化二钕 (Nd_2O_3) 0.81g，三氧化二硼 (B_2O_3) 0.07g，于玛瑙研钵中充分研磨并混合均匀后，在 N_2 和 H_2 的混合气的还原气氛中，分两步烧结：首先，在较低温度 500℃ 预烧结 6 小时，冷至室温，取出再次充分研磨并混合均匀，1200℃ 烧结 5 小时。将样品取出研磨，然后用沸水洗涤过滤并烘干，最终得到样品，经粉末 X 射线衍射仪分析主要物相为 $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_2)_4\text{Cl}_2$ ，经紫外线照射，样品发射出较强绿色长余辉。

实施例 8:

称取碳酸钙 (CaCO_3) 14.01g，氧化镁 (MgO) 0.81g，二氧化硅 (SiO_2) 4.81g，无水氯化钙 (CaCl_2) 3.33g，三氧化二铈 (Eu_2O_3) 0.2g，三氧化二镝 (Dy_2O_3) 0.18g，三氧化二硼 (B_2O_3) 0.07g，于玛瑙研钵中充分研磨并混合均匀后，在一氧化碳 (CO) 的还原气氛中，分两步烧结：首先，在较低温度 500℃ 预烧结 6 小时，冷至室温，取出再次充分研磨并混合均匀，1100℃ 烧结 10 小时。将样品取出研磨，然后用沸水洗涤过滤并烘干，最终得到样品，经粉末 X 射线衍射仪

分析主要物相为 $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_2)_4\text{Cl}_2$ ，经紫外线照射，样品发射出较强绿色长余辉。

实施例 9:

称取碳酸钙 (CaCO_3) 14.01g，氧化镁 (MgO) 0.81g，二氧化硅 (SiO_2) 4.81g，无水氯化钙 (CaCl_2) 3.33g，三氧化二铈 (Eu_2O_3) 1.69g，三氧化二铒 (Er_2O_3) 1.53g，三氧化二硼 (B_2O_3) 0.07g，于玛瑙研钵中充分研磨并混合均匀后，在 N_2 和 H_2 的混合气的还原气氛中，分两步烧结：首先，在较低温度 500°C 预烧结 6 小时，冷至室温，取出再次充分研磨并混合均匀， 1100°C 烧结 10 小时。将样品取出研磨，然后用沸水洗涤过滤并烘干，最终得到样品，经粉末 X 射线衍射仪分析主要物相为 $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_2)_4\text{Cl}_2$ ，经紫外线照射，样品发射出较强绿色长余辉。

实施例 10:

称取碳酸钙 (CaCO_3) 14.01g，氧化镁 (MgO) 0.81g，二氧化硅 (SiO_2) 4.81g，无水氯化钙 (CaCl_2) 3.33g，三氧化二铈 (Eu_2O_3) 0.56g，三氧化二钽 (Ta_2O_5) 0.3g，三氧化二硼 (B_2O_3) 0.07g，于玛瑙研钵中充分研磨并混合均匀后，在碳棒的还原气氛中，分两步烧结：首先，在较低温度 500°C 预烧结 6 小时，冷至室温，取出再次充分研磨并混合均匀， 1000°C 烧结 10 小时。将样品取出研磨，然后用沸水洗涤过滤并烘干，最终得到样品，经粉末 X 射线衍射仪分析主要物相为 $\text{Ca}_8\text{Mg}(\text{SiO}_2)_4\text{Cl}_2$ ，经紫外线照射，样品发射出较强绿色长余辉。

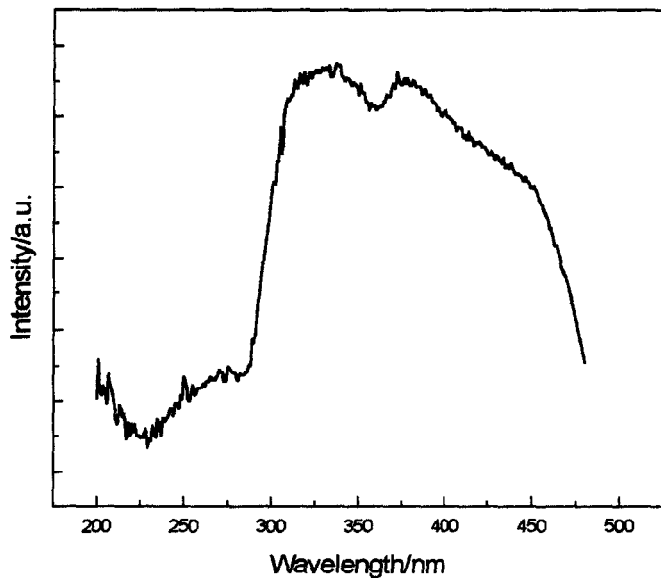


图 1

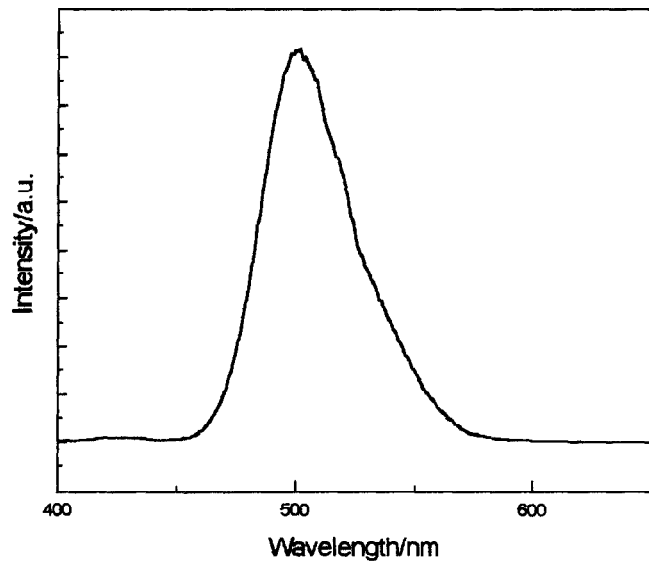


图 2

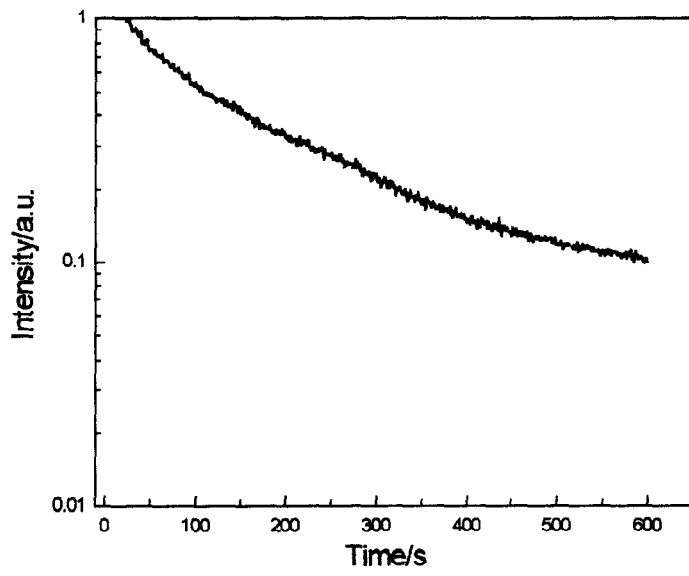


图 3