



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03138305. X

[43] 公开日 2004 年 5 月 5 日

[11] 公开号 CN 1493648A

[22] 申请日 2003.5.23 [21] 申请号 03138305. X

[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 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 镱激活的稀土长余辉磷光体

[57] 摘要

一种镱离子激活的橙色发射稀土长余辉磷光体，其组成为： $Y_2O_2S : Yb, Mg, Ti$ 。其中， Y_2O_2S 为基质， Yb^{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。重量比 $Y_2O_3 : S : Na_2CO_3 = 10 : 3 : 3$ 。稀土镱离子 (Yb^{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色长余辉发射。

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

1. 一种镱激活的稀土长余辉磷光体，其组成为： $Y_2O_2S:Yb, Mg, Ti$ 。
2. 一种镱激活的稀土长余辉磷光体的制备方法，用氧化钇和硫磺作基质原料，碳酸钠作助熔剂，其重量比为 $Y_2O_3:S:Na_2CO_3=10:3:3$ ，激活剂镱离子掺杂量为 0.02-0.08 摩尔分数，掺杂剂镁离子的摩尔分数为 0.08-0.02，钛离子为 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，在混合物表面上放硫磺覆盖，将坩埚口盖严；在碳还原气氛中 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，所述基质为硫氧化钇，分子式为： Y_2O_2S 。
4. 如权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于，所述激活剂为稀土氧化镱，分子式为： Yb_2O_3 。
5. 如权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于，所述掺杂剂镁离子选自碱式碳酸镁，分子式为： $Mg(OH)_2 \cdot 4MgCO_3 \cdot 6H_2O$ 。
6. 如权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于，所述掺杂剂钛离子选自二氧化钛，分子式为： TiO_2 。
7. 如权利要求 2 所述的制备方法，其特征在于，所述还原气氛是在下列反应过程中产生的：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。

8. 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°C 的 2-5% 热盐酸。

9. 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°C 去离子水。

镱激活的稀土长余辉磷光体

技术领域

本发明涉及一种长余辉磷光体，具体地说涉及一种镱离子激活的橙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(Ce^{3+})、三价镨离子(Pr^{3+})、三价铕离子(Eu^{3+})和二价铕离子(Eu^{2+})、三价钐离子(Sm^{3+})和三价铥离子(Tm^{3+})。如 Lindmayer 等在专利 US5043096 中提供的掺二价铕离子的硫化钙，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氧化钇，如雷炳富等在《高等学校化学学报》2003 年第 24 卷第 2 期 208 页和第 24 卷第 5 期 782 页分别报道的掺三价钐离子和三价铥离子的硫氧化钇等。迄今为止，长余辉磷光体的激活离子尚未涉及到三价镱离子(Yb^{3+})。

发明内容

本发明的目的是提供一种镱激活的稀土长余辉磷光体；

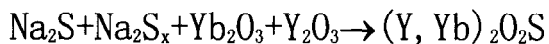
本发明的另一目的是提供一种镱激活的稀土长余辉磷光体的制备方

法。

为实现上述目的，本发明提供的磷光体组成为： $Y_2O_2S:Yb, Mg, Ti$ 。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。

本发明制备上述橙色发射稀土长余辉磷光体所用原料为氧化钇(Y_2O_3)和硫磺(S)，掺杂剂为碱式碳酸镁($Mg(OH)_2 \cdot 4MgCO_3 \cdot 6H_2O$)和二氧化钛(TiO_2)，助熔剂为碳酸钠(Na_2CO_3)，激活剂为氧化镱(Yb_2O_3)；活性炭为还原剂。

本发明的反应机理及余辉产生原理：



在上述荧光体 $(Y, Yb)_2O_2S$ 中加入掺杂剂二价镁离子和四价钛离子。作为能量捕获剂，它们将捕集到的热能转移给激活离子镱(Yb^{3+})。磷光体 $Y_2O_2S:Yb, Mg, Ti$ 经可见光照射后，能量缓慢释放出来，便产生了橙色长余辉发射。

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。按取代量称取 Yb^{3+} 摩尔分数为0.08-0.02的 Yb_2O_3 ，称取 Mg^{2+} 摩尔分数为0.02-0.08的 $Mg(OH)_2 \cdot 4MgCO_3 \cdot 6H_2O$ 和 Ti^{4+} 摩尔分数为0.01的 TiO_2 。在玛瑙乳钵中充分研混，装入底部预先放有约为所称取量1/2的硫磺的刚玉坩埚中，压实，将剩余约1/2称取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碳棒，其量可埋没小坩埚，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，氧化镱 (Yb_2O_3) 0.197g，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 ($Mg(OH)_2 \cdot 4MgCO_3 \cdot 6H_2O$) 0.11g，二氧化钛 (TiO_2) 0.04g，碳酸钠 (Na_2CO_3) 3.40g，氧化镱 (Yb_2O_3) 0.394g，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($Mg(OH)_2 \cdot 4MgCO_3 \cdot 6H_2O$) 0.32g，二氧化钛(TiO_2) 0.04g，碳酸钠(Na_2CO_3) 3.40g，氧化镱(Yb_2O_3) 0.591g，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($Mg(OH)_2 \cdot 4MgCO_3 \cdot 6H_2O$) 0.42g，二氧化钛(TiO_2) 0.04g，碳酸钠(Na_2CO_3) 3.40g，氧化镱(Yb_2O_3) 0.788g。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 1200℃，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($Mg(OH)_2 \cdot 4MgCO_3 \cdot 6H_2O$)0.21g，二氧化钛(TiO_2)0.04g，碳酸钠(Na_2CO_3)3.40g，氧化镱(Yb_2O_3)0.394g，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 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色长余辉发射。