

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510017210.2

[51] Int. Cl.
C03C 3/14 (2006.01)
C03C 4/02 (2006.01)
C03C 4/12 (2006.01)

[43] 公开日 2006年6月14日

[11] 公开号 CN 1785865A

[22] 申请日 2005.10.21

[21] 申请号 200510017210.2

[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 5625 号

[72] 发明人 苏 锵 廉志红 李成宇 王 静

吕玉华 陆广琴

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司

代理人 马守忠

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 2 页

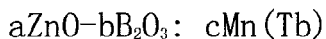
[54] 发明名称

以硼酸锌为基质的红色或绿色长余辉玻璃的
制备方法

[57] 摘要

本发明提供以硼酸锌为基质的红色或绿色长余辉玻璃的制备方法，它以氧化锌和氧化硼为玻璃基质，在其中掺杂发光离子锰或铽，在还原气氛中或加入还原剂单质锌于空气气氛下，在 900 ~ 1500℃ 恒温 0.5 ~ 5h 熔融制得产物。该长余辉发光玻璃在 254nm 紫外灯照射 20 分钟时间后，可产生发射波长为 600nm 的红色、542nm 的绿色长余辉光，余辉时间分别可达 12h 和 8h。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。

1、一种以硼酸锌为基质的红色或绿色长余辉玻璃的制备方法，其特征在于，按如下的摩尔百分含量来称量该玻璃组成的各组分：



其中：a, b, c 为摩尔系数，a: 34.90~69.00% ， b:30.00~65.00% ， c: 0.01~5.00% ；

熔制方法的步骤和条件为：

按比例准确称量原料，研细混匀，于高温炉中在 900~1500℃熔制 0.5~5h，可以加入单质锌作为还原剂，加入单质锌时，要相应减少 ZnO 的加入量，加入的单质锌在玻璃基质中的摩尔百分比为 0.00~10.00%，或在炉内装入碳粉作为还原气氛，或在炉内通入氢气作为还原气氛，玻璃出炉后倒入模具成型，于 450~550℃退火 1~6h，然后自然冷却至室温，即得红色或绿色的锰或铽掺杂的硼酸锌长余辉发光玻璃。

2. 按权利要求 1 所述的长余辉发光玻璃的制备方法，其特征在于，所述的玻璃的选择组分为 Mn，从而提供发光离子为 Mn^{2+} ，制备的长余辉发光玻璃发红色光。

3. 按权利要求 1 所述的长余辉发光玻璃的制备方法，其特征在于，所述的玻璃的选择组分为 Tb，从而提供发光离子为 Tb^{3+} ，制备的长余辉发光玻璃发绿色光。

4. 按 1-3 任意一个权利要求所述的长余辉发光玻璃的制备方法，其特征在于，可以加入单质锌作为还原剂，加入的单质锌在玻璃基质中的摩尔百分比为 0.00~10.00%。

5. 按 1-3 任意一个权利要求所述的长余辉发光玻璃的制备方法，其特征在于，在炉内装入碳粉作为还原气氛。

6. 按 1-3 任意一个权利要求所述的长余辉发光玻璃的制备方法，其特征在于，在炉内通入氢气作为还原气氛。

以硼酸锌为基质的红色或绿色长余辉玻璃的制备方法

技术领域

本发明涉及一种以硼酸锌为玻璃基质的红色和绿色长余辉玻璃的制备方法。

技术背景

长余辉材料是一种新型的能源材料和节能材料。长余辉的产生在于材料中存在能级深度适宜的陷阱，存储激发能，并按一定动力学规律以光的形式缓慢释放出来。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。国内外报道的长余辉材料绝大部分是多晶粉末，关于长余辉玻璃的报道较少，并且主要为发射绿色余辉的长余辉玻璃，如三价铽离子激活的铝酸钙玻璃、二价铕离子激活的硼铝酸盐玻璃，这些玻璃均在还原气氛下制得，工艺繁杂。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地位，有广阔的应用前景，但发射红色长余辉的玻璃很少见报道。1999年第38卷第6A/B期的《日本应用物理杂志》在L649至L651页发表了题目为“红外飞秒激光诱导的二价锰离子掺杂的硼酸钠玻璃的长余辉发光”技术。该技术用飞秒激光照射该玻璃10秒后，移去飞秒激光，玻璃有红色余辉现象，该余辉在5分钟内肉眼可见，余辉较短；且用来作激发源的飞秒激光器功率巨大，价格昂贵，仅限于实验室研究。专利号为01118256.3的中国专利，提供了一种硅硼酸锌红色长余辉玻璃的制备方法。

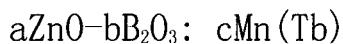
发明内容

本发明的目的是提供一种以硼酸锌为基质的红色和绿色长余辉玻璃的

制备方法。

本发明采用过渡金属锰的二价离子或稀土铽的三价离子作为发光离子，使玻璃具有红色、绿色的余辉；选择硼酸锌作为玻璃的基质，优点是熔融温度低，降低熔炉的建设成本及生产成本。由于锰、铽在空气下高温熔融时，容易被空气分别氧化成三价锰、四价铽，为保证玻璃中二价离子锰或三价稀土离子铽的发光。本发明除了使用通入还原性气体的方法以外，还采用将组成玻璃基质的氧化锌减少使用量，而以单质锌形式加入作为还原剂的方法。这样既保证了需要的还原条件，又免除了控制还原气氛时的复杂设备及繁杂的工艺过程，并保持了玻璃的相应组成而没有有害杂质引入，使材料的余辉性能得到保证。

以硼酸锌为基质的红色或绿色长余辉玻璃的制备方法，按如下的摩尔百分含量来称量该玻璃组成的各组分：



其中：a, b, c 为摩尔系数，a: 34.90~69.00% ， b:30.00~65.00% ，
c: 0.01~5.00% ；

熔制方法的步骤和条件为：

按比例准确称量原料，研细混匀，于高温炉中在 900~1500℃熔制 0.5~5h，可以加入单质锌作为还原剂，加入单质锌时，要相应减少 ZnO 的加入量，加入的单质锌在玻璃基质中的摩尔百分比为 0.00~10.00%，或在炉内装入碳粉作为还原气氛，或在炉内通入氢气作为还原气氛，玻璃出炉后倒入模具成型，于 450~550℃退火 1~6h，然后自然冷却至室温即得产物。

本发明提供一种以硼酸锌为基质的长余辉玻璃的制备方法，用此方法可制得熔融温度低、亮度高、余辉时间长的发红色或绿色光的长余辉玻璃。

附图说明

图 1 是 ZnO-B₂O₃: Mn 的红色长余辉玻璃的余辉谱图；

图 2 是 ZnO-B₂O₃: Tb 的绿色长余辉玻璃的余辉谱图。

具体实施方式

实施例 1:

按如下的摩尔百分含量来称量该玻璃组成的各组分:

ZnO: 69.00% ; B₂O₃: 30.99%;

MnCO₃: 0.01%。

将按组成比准确称量的原料组分, 磨细混匀后装入坩锅, 在炉内装入碳粉作为还原气氛, 于 900℃ 恒温 5h。玻璃出炉后倒入不锈钢模具成型, 然后在空气气氛中于 500℃ 退火 4h, 然后自然冷却至室温, 得到外观为无色透明的长余辉玻璃; 用 254nm 紫外灯照射 20 分钟后, 玻璃的红色余辉可达 12 小时。

实施例 2:

按如下的摩尔百分含量来称量该玻璃组成的各组分:

ZnO: 69.00% ; B₂O₃: 30.99%

MnCO₃: 0.01%。

将按组成比准确称量的原料组分, 磨细混匀后装入坩锅, 在炉内通入氢气作为还原气氛, 于 1500℃ 恒温 0.5h。玻璃出炉后倒入不锈钢模具成型, 然后在空气气氛中于 450℃ 退火 5h, 然后自然冷却至室温, 得到外观为无色透明的长余辉玻璃; 用 254nm 紫外灯照射 20 分钟后, 玻璃的红色余辉可达 12 小时。

实施例 3:

按如下的摩尔百分含量来称量该玻璃组成的各组分:

ZnO: 34.00% B₂O₃: 65.00%

MnCO₃: 0.10% Zn: 0.90%

将按组成比准确称量原料组分, 磨细混匀后装入坩锅, 在空气气氛中, 于 1400℃ 恒温 1h。玻璃出炉后倒入不锈钢模具成型, 然后在空气气氛中于 500℃ 退火 4h, 然后自然冷却至室温, 得到外观为无色透明的长余辉玻璃; 用 254nm 紫外灯照射 20 分钟后, 玻璃的红色余辉可达 12 小时。

实施例 4:

按如下的摩尔百分含量来称量该玻璃组成的各组分：

ZnO:	63.70%	B ₂ O ₃ :	35.00%
MnCO ₃ :	0.30%	Zn:	1.00%

将按组成比准确称量的原料组分，磨细混匀后，在空气气氛中于 1300℃恒温 1h。玻璃出炉后倒入不锈钢模具成型，然后在空气气氛中于 450℃退火 6h，然后自然冷却至室温，得到外观为无色透明的长余辉玻璃；用 254nm 紫外灯照射 20 分钟后，玻璃的红色余辉可达 12 小时。

实施例 5：

按如下的摩尔百分含量来称量该玻璃组成的各组分：

ZnO:	53.50%	B ₂ O ₃ :	44.00%
MnCO ₃ :	0.50%	Zn:	2.00%

将按组成比准确称量原料组分，磨细混匀后，在空气气氛中于 1000℃恒温 4h。玻璃出炉后倒入不锈钢模具成型，然后在空气气氛中于 500℃退火 3h，然后自然冷却至室温，得到外观为无色透明的长余辉玻璃；用 254nm 紫外灯照射 20 分钟后，玻璃的红色余辉可达 12 小时。

实施例 6：

按如下的摩尔百分含量来称量该玻璃组成的各组分：

ZnO:	45.00%	B ₂ O ₃ :	51.00%
MnCO ₃ :	1.00%	Zn:	3.00%

将按组成比准确称量原料，磨细混匀后，在空气气氛中于 1200℃恒温 2h。玻璃出炉后倒入不锈钢模具成型，然后在空气气氛中于 550℃退火 1h，然后自然冷却至室温，得到外观为无色透明的长余辉玻璃；用 254nm 紫外灯照射 20 分钟后，玻璃的红色余辉可达 12 小时。

实施例 7：

按如下的摩尔百分含量来称量该玻璃组成的各组分：

ZnO:	61.00%	B ₂ O ₃ :	30.00%
MnCO ₃ :	2.00%	Zn:	7.00%

将按组成比准确称量原料，磨细混匀后，在空气气氛中于 1100℃ 恒温 3h。玻璃出炉后倒入不锈钢模具成型，然后在空气气氛中于 550℃ 退火 2h，然后自然冷却至室温，得到外观为无色透明的长余辉玻璃；用 254nm 紫外灯照射 20 分钟后，玻璃的余辉可达 12 小时。

实施例 8:

按如下的摩尔百分含量来称量该玻璃组成的各组分:

ZnO:	35.00%	B ₂ O ₃ :	50.00%
MnCO ₃ :	5.00%	Zn:	10.0%

将按组成比准确称量原料，磨细混匀后，在空气气氛中于 1250℃ 恒温 1.5h。玻璃出炉后倒入不锈钢模具成型，然后在空气气氛中于 500℃ 退火 3h，然后自然冷却至室温，得到外观为浅紫色透明的长余辉玻璃；用 254nm 紫外灯照射 20 分钟后，玻璃的红色余辉可达 12 小时。

实施例 9:

按如下的摩尔百分含量来称量该玻璃组成的各组分:

ZnO:	48.50%	B ₂ O ₃ :	51.49%
Tb ₄ O ₇ :	0.0025%	Zn:	0.00%

将按组成比准确称量原料，磨细混匀后装入坩锅，在炉内装入碳粉作为还原气氛，于 1350℃ 恒温 1h。玻璃出炉后倒入不锈钢模具成型，然后在空气气氛中于 500℃ 退火 4h，然后自然冷却至室温，得到外观为无色透明的长余辉玻璃；用 254nm 紫外灯照射 20 分钟后，玻璃的绿色余辉可达 8 小时。

实施例 10:

按如下的摩尔百分含量来称量该玻璃组成的各组分:

ZnO:	55.00%	B ₂ O ₃ :	40.00%
Tb ₄ O ₇ :	0.25%	Zn:	4.00%

将按组成比准确称量原料，磨细混匀后，在空气气氛中，于 1450℃ 恒温 1h。玻璃出炉后倒入不锈钢模具成型，然后在空气气氛中于 500℃ 退火

4h，然后自然冷却至室温，得到外观为无色透明的长余辉玻璃；用 254nm 紫外灯照射 20 分钟后，玻璃的绿色余辉可达 8 小时。

实施例 11：

按如下的摩尔百分含量来称量该玻璃组成的各组分：

ZnO:	39.00%	B ₂ O ₃ :	48.00%
Tb ₄ O ₇ :	1.25%	Zn:	8.00%

将按组成比准确称量原料，磨细混匀后，在空气气氛中，于 900℃ 恒温 5h。玻璃出炉后倒入不锈钢模具成型，然后在空气气氛中于 500℃ 退火 4h，然后自然冷却至室温，得到体色为浅绿色透明的长余辉玻璃；用 254nm 紫外灯照射 20 分钟后，玻璃的绿色余辉可达 8 小时。

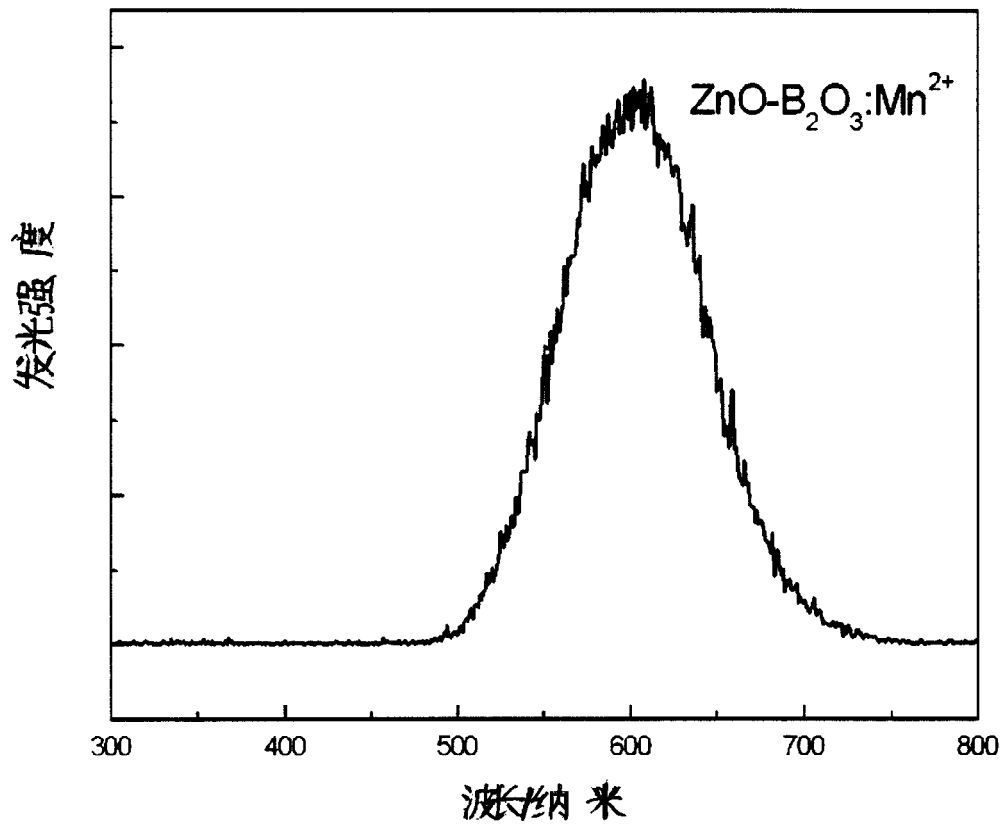


图 1.

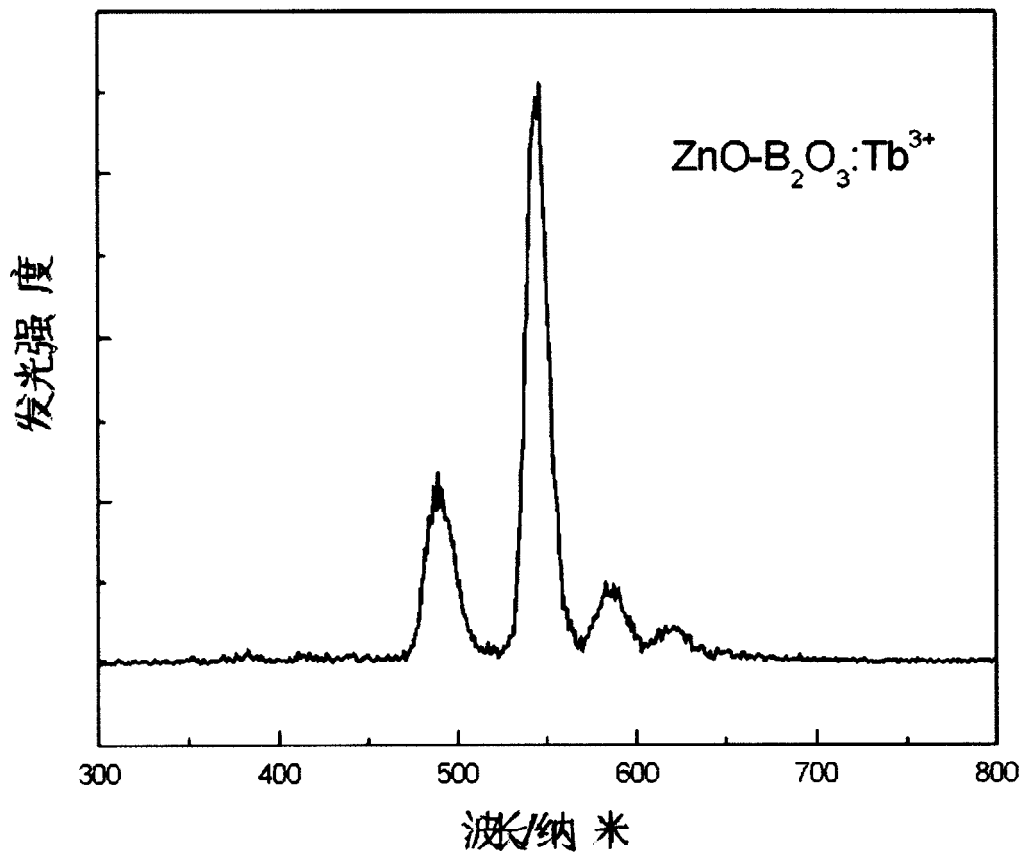


图 2.