

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09K 11/59 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710056084.0

[43] 公开日 2008年4月2日

[11] 公开号 CN 101153216A

[22] 申请日 2007.9.18

[21] 申请号 200710056084.0

[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 李成宇 庞然 苏锵

[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 10 页 附图 1 页

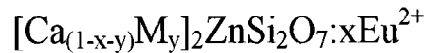
[54] 发明名称

长余辉发光材料焦硅酸锌钙及制备方法

[57] 摘要

一种长余辉发光材料焦硅酸锌钙，其化学表示式为： $[\text{Ca}_{(1-x-y)}\text{M}_y]_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7 \cdot x\text{E}^{2+}$ ，其中，M 为 Sc、Y、La、Ce、Pr、Nd、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 或 Mn 中的一种或几种，x、和 y 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、草酸盐、硝酸盐、醋酸盐等原料的混合物，研磨并混合均匀后，还原气氛中，1100 ~ 1400℃ 烧结 1 ~ 7 小时，将样品取出研磨即得产品。产品在一定光照时间下，移走光源后，可产生黄色的长余辉发光效果。

1、长余辉发光材料焦硅酸锌钙，其特征为，具有如下的化学表达式：



其中，M 为 Sc、Y、La、Ce、Pr、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 或 Mn 中的一种或几种；x、y 指相应掺杂离子相对于 Ca 原子所占有的摩尔百分比系数， $x=0.01\sim 10\text{ mol}\%$ ， $y=0\sim 10\text{ mol}\%$ 。

2、如权利要求 1 所述的一种制备上述长余辉发光材料焦硅酸锌钙的方法，其特征在于，步骤和条件如下：按照所述的化学表达式计算称取分析纯的碳酸钙、氧化钙、硝酸钙或氢氧化钙；分析纯的氧化锌、碳酸锌或醋酸锌；分析纯二氧化硅；助熔剂分析纯的氧化硼、优级纯的硼酸或分析纯的氯化铵；充分研磨并混合均匀后，在还原气氛中，于 $1100^\circ\text{C}\sim 1400^\circ\text{C}$ 烧结 1~7 小时，得到长余辉发光材料焦硅酸锌钙。

长余辉发光材料焦硅酸锌钙及制备方法

技术领域

本发明涉及长余辉发光材料焦硅酸锌钙及制备方法。

背景技术

长余辉发光材料是一种本发明提供一种新型长余辉发光材料焦硅酸锌钙，的节能弱视照明材料，该材料能有效的吸收紫外或者可见光，存储能量，并以光的形式将这些能量释放出来，广泛用于弱视照明、建筑物探伤、发光指示等领域，如同其它照明及显示行业一样，追求多种颜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，由于各种颜色长余辉荧光粉的衰减不同，使得长余辉发光不可能通过红绿蓝三基色来实现这一目标，因此，有必要研发多种颜色的长余辉材料。目前，蓝、绿色的长余辉荧光粉已经趋于成熟，并已用于实际生产，但是，黄色的长余辉荧光粉仍很匮乏，中国专利 CN131756 公布了一种锰掺杂的硅酸锌玻璃黄色长余辉材料，该材料可在紫外光的激发下实现 12 个小时的黄色余辉发光，然而，该材料却无法被可见光激发，也就限制了其应用。

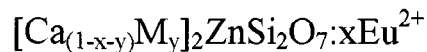
发明内容

本发明的目的是提供一种长余辉发光材料焦硅酸锌钙及其制备方法。

本发明提供一种长余辉发光材料焦硅酸锌钙，所选的基质材料为

焦硅酸酸锌钙，激活是二价铕离子，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，由二价铕离子发出黄色余辉。

本发明提供一种长余辉发光材料焦硅酸锌钙的化学表示式为：



其中，M 为 Sc、Y、La、Ce、Pr、Sm、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Tm、Yb、Lu 或 Mn 中的一种或几种；x、y 指相应掺杂离子相对于 Ca 原子所占有的摩尔百分比系数， $x=0.01\sim 10\text{ mol}\%$ ， $y=0\sim 10\text{ mol}\%$ 。

本发明长余辉发光材料焦硅酸锌钙，按以下步骤和条件通过高温固相法合成：

按照上述化学表达式计算称取分析纯的碳酸钙、氧化钙、硝酸钙或氢氧化钙；分析纯的氧化锌、碳酸锌或醋酸锌；分析纯二氧化硅；助熔剂分析纯的氧化硼、优级纯的硼酸或分析纯的氯化铵；充分研磨并混合均匀后，在还原气氛中，于 $1100^\circ\text{C}\sim 1400^\circ\text{C}$ 烧结 1~7 小时，得到长余辉发光材料焦硅酸锌钙。

得到的焦硅酸锌钙发射出黄色长余辉光,如图 1 所示，余辉发射为一宽带，最大发射波长位于 550nm 附近，为 Eu^{2+} 离子的 d-f 跃迁。

本发明制备方法简单，制得的长余辉材料体色亮黄，可以有效被日光特别是日光中的蓝光成分激发，余辉明亮，余辉时间长，其余辉最长可以持续 1h；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。

附图说明

图 1 是长余辉发光材料焦硅酸锌钙的发射光谱图。

具体实施方式

实施例 1

原料为 CaCO_3 (分析纯)、 ZnO (分析纯)、 SiO_2 (分析纯)、 Eu_2O_3 (99.99%), 以 B_2O_3 为助熔剂,按 $\text{CaCO}_3 : \text{ZnO} : \text{SiO}_2 : \text{Eu}_2\text{O}_3 : \text{B}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 1.98: 1.5: 2: 0.01: 0.05 准确称取以上原料, 在玛瑙研钵中充分研磨均匀, 置入刚玉坩埚中, 在高温炉中于 CO 气氛下 1150°C 焙烧 7 个小时, 自然冷却到室温, 取出研磨, 得到长余辉发光材料焦硅酸锌钙。

所得产品为亮黄色的粉末,由于焙烧过程中原料 ZnO 的挥发,样品的实际组成为 $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$, 样品在日光下照射 10 分钟, 样品发射出黄色长余辉, 其余辉时间可持续约 20 分钟左右。

实施例 2

原料为 CaCO_3 (分析纯)、 ZnO (分析纯)、 SiO_2 (分析纯)、 Eu_2O_3 (99.99%), 以 B_2O_3 为助熔剂,按 $\text{CaCO}_3 : \text{ZnO} : \text{SiO}_2 : \text{Eu}_2\text{O}_3 : \text{B}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 1.98: 1.5: 2: 0.01: 0.05 准确称取以上原料, 在玛瑙研钵中充分研磨均匀, 置入刚玉坩埚中, 在高温炉中于 CO 气氛下 1250°C 焙烧 3 个小时, 自然冷却到室温, 取出研磨, 得到长余辉发光材料焦硅酸锌钙。

所得产品为亮黄色的粉末,由于焙烧过程中原料 ZnO 的挥发,样品的实际组成为 $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$, 样品在日光下照射 10 分钟, 样品发射出黄色长余辉, 其余辉时间可持续约 30 分钟左右。

实施例 3

原料为 CaCO_3 (分析纯)、 ZnO (分析纯)、 SiO_2 (分析纯)、 Eu_2O_3 (99.99%), 以 B_2O_3 为助熔剂,按 $\text{CaCO}_3 : \text{ZnO} : \text{SiO}_2 : \text{Eu}_2\text{O}_3 : \text{B}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 1.98: 1.5: 2: 0.01: 0.05 准确称取以上原料, 在玛瑙研钵中充分研磨均匀, 置入刚玉坩埚中, 在高温炉中于 CO 气氛下 1400°C 焙烧 1 个小时, 自然冷却到室温, 取出研磨, 得到长余辉发光材料焦硅酸锌钙。

所得产品为亮黄色的粉末,由于焙烧过程中原料 ZnO 的挥发,样品的实际组成为 $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$, 样品在日光下照射 10 分钟, 样品发射出黄色长余辉, 其余辉时间可持续约 30 分钟左右。

实施例 4

原料为 CaCO_3 (分析纯)、 ZnO (分析纯)、 SiO_2 (分析纯)、 Eu_2O_3 (99.99%), 以 B_2O_3 为助熔剂,按 $\text{CaCO}_3 : \text{ZnO} : \text{SiO}_2 : \text{Eu}_2\text{O}_3 : \text{B}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 1.9998: 1.5: 2: 0.0001: 0.05 准确称取以上原料, 在玛瑙研钵中充分研磨均匀, 置入刚玉坩埚中, 在高温炉中于 CO 气氛下 1300°C 焙烧 1 个小时, 自然冷却到室温, 取出研磨, 得到长余辉发光材料焦硅酸锌钙。

所得产品为亮黄色的粉末,由于焙烧过程中原料 ZnO 的挥发,样品的实际组成为 $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$, 样品在日光下照射 10 分钟, 样品发射出黄色长余辉, 其余辉时间可持续约 20 分钟左右。

实施例 5

原料为 CaCO_3 (分析纯)、 ZnO (分析纯)、 SiO_2 (分析纯)、 Eu_2O_3 (99.99%), 以 B_2O_3 为助熔剂,按 $\text{CaCO}_3 : \text{ZnO} : \text{SiO}_2 : \text{Eu}_2\text{O}_3 : \text{B}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 1.998: 1.5: 2: 0.001: 0.05 准确称取以上原料, 在玛瑙研钵中充分研磨均匀, 置入刚玉坩埚中, 在高温炉中于 CO 气氛下 1300°C 焙烧 1 个小时, 自然冷却到室温, 取出研磨, 即得到长余辉发光材料焦硅酸锌钙。

所得产品为亮黄色的粉末,由于焙烧过程中原料 ZnO 的挥发,样品的实际组成为 $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$, 样品在日光下照射 10 分钟, 样品发射出黄色长余辉, 其余辉时间可持续约 30 分钟左

实施例 6

原料为 CaCO_3 (分析纯)、 ZnO (分析纯)、 SiO_2 (分析纯)、 Eu_2O_3 (99.99%), 以 B_2O_3 为助熔剂,按 $\text{CaCO}_3 : \text{ZnO} : \text{SiO}_2 : \text{Eu}_2\text{O}_3 : \text{B}_2\text{O}_3$ 摩尔比为 1.99: 1.5: 2: 0.005: 0.05 准确称取以上原料, 在玛瑙研钵中充分研磨均匀, 置入刚玉坩埚中, 在高温炉中于 CO 气氛下 1300°C 焙烧 1 个小时, 自然冷却到室温, 取出研磨, 得到长余辉发光材料焦硅酸锌钙。

所得产品为亮黄色的粉末,由于焙烧过程中原料 ZnO 的挥发,样品的实际组成为 $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$, 样品在日光下照射 10 分钟, 样品发射出黄色长余辉, 其余辉时间可持续约 30 分钟左右。

实施例 7

原料为 CaCO_3 (分析纯)、 ZnO (分析纯)、 SiO_2 (分析纯)、 Eu_2O_3

(99.99%), 以 B_2O_3 为助熔剂,按 $CaCO_3 : ZnO : SiO_2 : Eu_2O_3 : B_2O_3$ 摩尔比为 1.96: 1.5: 2: 0.02: 0.05 准确称取以上原料, 在玛瑙研钵中充分研磨均匀, 置入刚玉坩埚中, 在高温炉中于 CO 气氛下 $1300^\circ C$ 焙烧 1 个小时, 自然冷却到室温, 取出研磨, 得到长余辉发光材料焦硅酸锌钙。

所得产品为亮黄色的粉末,由于焙烧过程中原料 ZnO 的挥发,样品的实际组成为 $Ca_2ZnSi_2O_7$, 样品在日光下照射 10 分钟, 样品发射出黄色长余辉, 其余辉时间可持续约 30 分钟左右。

实施例 8

原料为 $CaCO_3$ (分析纯)、 ZnO (分析纯)、 SiO_2 (分析纯)、 Eu_2O_3 (99.99%), 以 B_2O_3 为助熔剂,按 $CaCO_3 : ZnO : SiO_2 : Eu_2O_3 : B_2O_3$ 摩尔比为 1.8: 1.5: 2: 0.10: 0.05 准确称取以上原料, 在玛瑙研钵中充分研磨均匀, 置入刚玉坩埚中, 在高温炉中于 CO 气氛下 $1300^\circ C$ 焙烧 1 个小时, 自然冷却到室温, 取出研磨, 得到长余辉发光材料焦硅酸锌钙。

所得产品为亮黄色的粉末,由于焙烧过程中原料 ZnO 的挥发,样品的实际组成为 $Ca_2ZnSi_2O_7$, 样品在日光下照射 10 分钟, 样品发射出黄色长余辉, 其余辉时间可持续约 30 分钟左右。

实施例 9

原料为 $CaCO_3$ (分析纯)、 ZnO (分析纯)、 SiO_2 (分析纯)、 Eu_2O_3 (99.99%)、 Dy_2O_3 (99.99%), 以 B_2O_3 (分析纯)为助熔剂,按 $CaCO_3 :$

ZnO : SiO₂ : Eu₂O₃ : Dy₂O₃ : B₂O₃ 摩尔比为 1.96: 1.5: 2: 0.01: 0.01:0.05 准确称取以上原料, 在玛瑙研钵中充分研磨均匀, 置入刚玉坩埚中, 在高温炉中于 CO 气氛下 1350℃ 焙烧 1 个小时, 自然冷却到室温, 取出研磨, 得到长余辉发光材料焦硅酸锌钙。

所得产品为亮黄色的粉末, 由于焙烧过程中原料 ZnO 的挥发, 样品的实际组成为 Ca₂ZnSi₂O₇, 样品在日光下照射 10 分钟, 样品发射出黄色长余辉, 其余辉时间可持续约 1 小时钟左右。

实施例 10

原料为 CaCO₃ (分析纯)、ZnO(分析纯)、SiO₂(分析纯)、Eu₂O₃ (99.99%)、Er₂O₃ (99.99%), 以 B₂O₃(分析纯)为助熔剂, 按 CaCO₃ : ZnO : SiO₂ : Eu₂O₃ : Er₂O₃ : B₂O₃ 摩尔比为 1.88: 1.5: 2: 0.01: 0.05:0.05 准确称取以上原料, 在玛瑙研钵中充分研磨均匀, 置入刚玉坩埚中, 在高温炉中于 CO 气氛下 1350℃ 焙烧 1 个小时, 自然冷却到室温, 取出研磨, 得到长余辉发光材料焦硅酸锌钙。

所得产品为亮黄色的粉末, 由于焙烧过程中原料 ZnO 的挥发, 样品的实际组成为 Ca₂ZnSi₂O₇, 样品在日光下照射 10 分钟, 样品发射出黄色长余辉, 其余辉时间可持续约 1 小时钟左右。

实施例 11

原料为 CaCO₃ (分析纯)、ZnO(分析纯)、SiO₂(分析纯)、Eu₂O₃ (99.99%) Ho₂O₃ (99.99%), 以 B₂O₃(分析纯)为助熔剂, 按 CaCO₃ : ZnO : SiO₂ : Eu₂O₃ : Ho₂O₃ : B₂O₃ 摩尔比为 1.96: 1.5: 2: 0.01:

0.01:0.03 准确称取以上原料,在玛瑙研钵中充分研磨均匀,置入刚玉坩埚中,在高温炉中于 CO 气氛下 1350℃焙烧 1 个小时,自然冷却到室温,取出研磨,得到长余辉发光材料焦硅酸锌钙。

所得产品为亮黄色的粉末,由于焙烧过程中原料 ZnO 的挥发,样品的实际组成为 $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$,样品在日光下照射 10 分钟,样品发射出黄色长余辉,其余辉时间可持续约 1 小时钟左右。

实施例 12

原料为 CaCO_3 (分析纯)、ZnO(分析纯)、 SiO_2 (分析纯)、 Eu_2O_3 (99.99%)、 Er_2O_3 (99.99%),以 H_3BO_3 (优级纯)为助熔剂,按 CaCO_3 : ZnO : SiO_2 : Eu_2O_3 : Er_2O_3 : H_3BO_3 摩尔比为 1.76: 1.5: 2: 0.02:0.10:0.06 准确称取以上原料,在玛瑙研钵中充分研磨均匀,置入刚玉坩埚中,在高温炉中于 CO 气氛下 1350℃焙烧 1 个小时,自然冷却到室温,取出研磨,得到长余辉发光材料焦硅酸锌钙。

所得产品为亮黄色的粉末,由于焙烧过程中原料 ZnO 的挥发,样品的实际组成为 $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$,样品在日光下照射 10 分钟,样品发射出黄色长余辉,其余辉时间可持续约 1 小时钟左右。

实施例 13

原料为 CaCO_3 (分析纯)、ZnO(分析纯)、 SiO_2 (分析纯)、 Eu_2O_3 (99.99%)、 Er_2O_3 (99.99%),以 NH_4Cl (分析纯)为助熔剂,按 CaCO_3 : ZnO : SiO_2 : Eu_2O_3 : Er_2O_3 : NH_4Cl 摩尔比为 1.96: 1.5: 2: 0.01:0.01:0.05 准确称取以上原料,在玛瑙研钵中充分研磨均匀,置

入刚玉坩埚中,在高温炉中于 CO 气氛下 1350℃焙烧 1 个小时,自然冷却到室温,取出研磨,得到长余辉发光材料焦硅酸锌钙。

所得产品为亮黄色的粉末,由于焙烧过程中原料 ZnO 的挥发,样品的实际组成为 $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$, 样品在日光下照射 10 分钟,样品发射出黄色长余辉,其余辉时间可持续约 1 小时钟左右。

实施例 14

原料为 CaCO_3 (分析纯)、 $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)、 SiO_2 (分析纯)、 Eu_2O_3 (99.99%)、 Er_2O_3 (99.99%), 以 H_3BO_3 (优级纯) 为助熔剂, 按 $\text{CaCO}_3 : \text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} : \text{SiO}_2 : \text{Eu}_2\text{O}_3 : \text{Er}_2\text{O}_3 : \text{H}_3\text{BO}_3$ 摩尔比为 1.98: 1.5: 2: 0.01:0.01:0.06 准确称取以上原料, 在玛瑙研钵中充分研磨均匀, 置入刚玉坩埚中, 在高温炉中于 CO 气氛下 1350℃焙烧 1 个小时, 自然冷却到室温, 取出研磨, 得到长余辉发光材料焦硅酸锌钙。

所得产品为亮黄色的粉末,由于焙烧过程中原料 ZnO 的挥发,样品的实际组成为 $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$, 样品在日光下照射 10 分钟,样品发射出黄色长余辉,其余辉时间可持续约 20 分钟左右。

实施例 15

原料为 CaCO_3 (分析纯)、 $5\text{ZnO} \cdot 2\text{CO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)、 SiO_2 (分析纯)、 Eu_2O_3 (99.99%)、 Er_2O_3 (99.99%), 以 H_3BO_3 (优级纯) 为助熔剂, 按 $\text{CaCO}_3 : 5\text{ZnO} \cdot 2\text{CO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O} : \text{SiO}_2 : \text{Eu}_2\text{O}_3 : \text{Er}_2\text{O}_3 : \text{H}_3\text{BO}_3$ 摩尔比为 1.98: 0.5: 2: 0.01:0.01:0.06 准确称取以上原料, 在玛瑙研

钵中充分研磨均匀，置入刚玉坩埚中，在高温炉中于 CO 气氛下 1350 °C 焙烧 1 个小时，自然冷却到室温，取出研磨，得到长余辉发光材料焦硅酸锌钙。

所得产品为亮黄色的粉末,由于焙烧过程中原料 ZnO 的挥发,样品的实际组成为 $\text{Ca}_2\text{ZnSi}_2\text{O}_7$, 样品在日光下照射 10 分钟, 样品发射出黄色长余辉, 其余辉时间可持续约 30 小时钟左右。

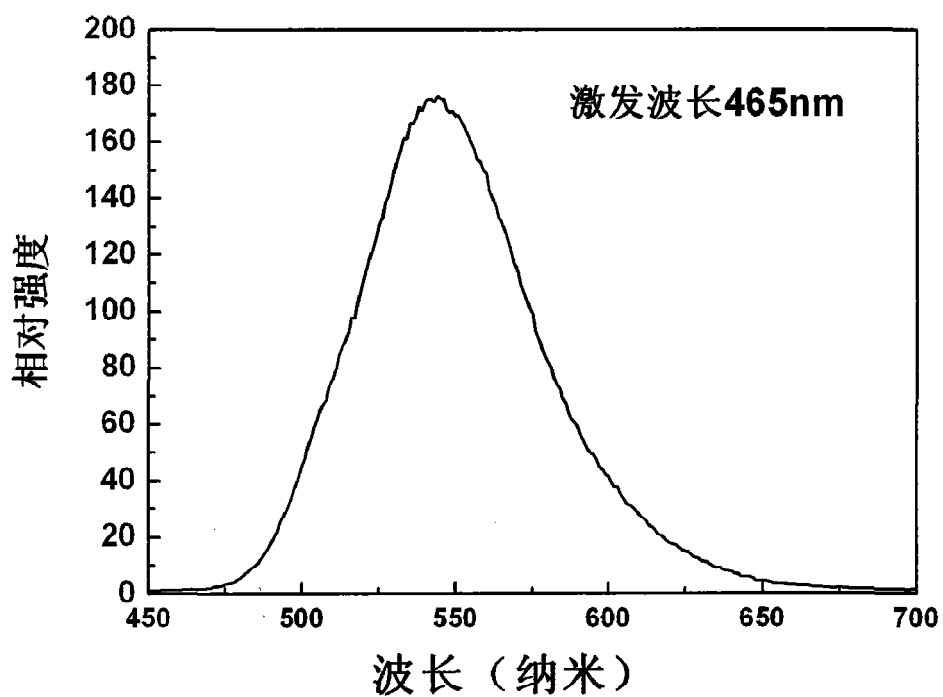


图 1