



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101818057 A

(43) 申请公布日 2010.09.01

(21) 申请号 201010171891.9

(22) 申请日 2010.05.14

(71) 申请人 中国科学院长春应用化学研究所  
地址 130000 吉林省长春市人民大街 5625 号

(72) 发明人 李成宇 姜丽宏 庞然 苏锋

(74) 专利代理机构 北京集佳知识产权代理有限公司 11227  
代理人 魏晓波 逯长明

(51) Int. Cl.  
C09K 11/63(2006.01)

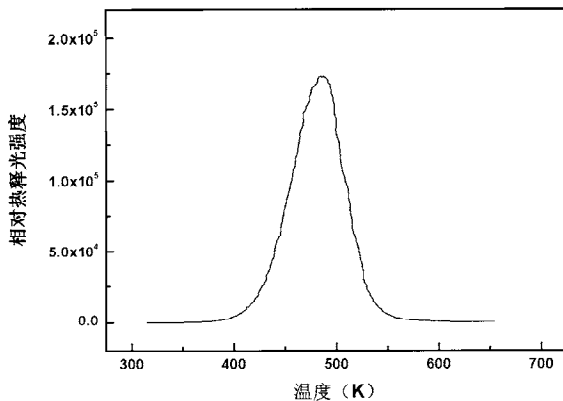
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

(54) 发明名称

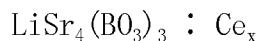
一种发光材料及其制备方法

(57) 摘要

本发明提供了一种发光材料,具有以通式(I)表示的原子比组成:LiSr<sub>4</sub>(BO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>:Ce<sub>x</sub>(I);其中,0.007 ≤ x ≤ 0.008。本发明还提供了一种发光材料的制备方法,包括:将硼酸或氧化硼与碳酸锂、碳酸锶和氧化铈混合,在空气气氛中预烧,其中氧化铈与碳酸锶的摩尔比 x 满足条件:0.007 ≤ x ≤ 0.008;将预烧后的混合物在还原气氛中烧结,得到发光材料。与现有技术相比,本发明提供的材料吸收辐射能之后的热释发光曲线仅由一个温度为 482K 时的发光峰组成,峰温适当,有利于热释光信号的存储;该发光峰峰型较好,且发光强度较高,有利于辐射剂量信号的测试。



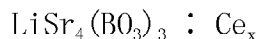
1. 一种发光材料,具有以通式 (I) 表示的原子比组成:



(I);

其中, $0.007 \leq x \leq 0.008$ 。

2. 一种发光材料的制备方法,所述发光材料具有以通式 (I) 表示的原子比组成:



(I);

所述制备方法包括:

将硼酸或氧化硼与碳酸锂、碳酸铯和氧化铈混合,在空气气氛中预烧,其中氧化铈与碳酸铯的摩尔比  $x$  满足条件: $0.007 \leq x \leq 0.008$ ;

将预烧后的混合物在还原气氛中烧结,得到发光材料。

3. 根据权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于,所述预烧的温度为  $300^\circ\text{C} \sim 550^\circ\text{C}$ 。

4. 根据权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于,所述预烧的时间为  $2\text{h} \sim 5\text{h}$ 。

5. 根据权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于,所述烧结的温度为  $600^\circ\text{C} \sim 1000^\circ\text{C}$ 。

6. 根据权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于,所述烧结的时间为  $8\text{h} \sim 20\text{h}$ 。

7. 根据权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于,所述还原气氛为  $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$  或  $\text{H}_2$  和  $\text{N}_2$  的混合气。

8. 根据权利要求 2 所述的制备方法,其特征在于,在进行烧结之前将预烧后的混合物进行研磨。

## 一种发光材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及发光材料技术领域,尤其涉及一种硼酸盐发光材料及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 材料的热释光是指材料在吸收辐射能之后的热致发光,根据其发光量可以测知一定区域内的辐射剂量。目前,由热释光材料制备的热释光剂量计已广泛应用于辐射防护、辐射治疗、环境监测、地质年代测量、考古、航天等诸多领域。

[0003] 现有技术已经公开了多种用于热释光剂量计的热释发光材料,如 LiF、CaSO<sub>4</sub>、CaF<sub>2</sub>、LiB<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 等。其中, LiF 由于具有抗腐蚀性、抗磨损性、难溶于水以及在常温下衰退率低等特点而成为最常用的热释光剂量计材料。Cameron 及其同事研制出一种主要由镁和钛激活的 LiF 材料 TLD100 (LiF:Mg, Ti), 作为标准的热释光发光体获得广泛应用 (A. G. Kozakiewicz, A. T. Davidson, D. J. Wilkinsin, The effect of pre-irradiation annealing on TL glow curves of LiF (Mg), Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res. B, 2000, 166, 577-580)。但是, LiF:Mg, Ti 材料的热释光灵敏度较低。

[0004] 现有技术还公开了其他离子掺杂的 LiF 材料,如 LiF:Mg, Cu, P ; LiF:Mg, Cu, Na, Si 等 (K. Tang, Dependence of thermoluminescence in LiF:Mg, Cu, Na, Si phosphor on Na dopant concentration and thermal treatment, Radiat. Meas., 2003, 37, 133-144. A. J. J. Bos, K. Meijvogel, J. Th. M. de Haas, P. Bilski, P. Olko, Thermoluminescence properties of LiF (Mg, Cu, P) with different copper concentrations, Radiat. Protec. Dosim., 1996, 65, 199-202)。这些 LiF 材料在最大加热温度不超过 270℃ 时具有较高的热释光灵敏度,但是这些 LiF 材料的热释发光峰峰形复杂,存在多个发光峰,不利于剂量信号的测试。同时,此类 LiF 材料在高温发光后的残留信号较高,降低了测试结果的准确性。

### 发明内容

[0005] 有鉴于此,本发明所要解决的技术问题在于提供一种发光材料及其制备方法,本发明提供的发光材料接受辐射能之后的热释发光峰峰形简单、峰温适当,有利于辐射剂量信号的测试。

[0006] 本发明提供了一种发光材料,具有以通式 (I) 表示的原子比组成:

[0007]  $\text{LiSr}_4(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}_x$

[0008] (I);

[0009] 其中,  $0.007 \leq x \leq 0.008$ 。

[0010] 本发明还提供了一种发光材料的制备方法,所述发光材料具有以通式 (I) 表示的原子比组成:

[0011]  $\text{LiSr}_4(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}_x$

[0012] (I);

[0013] 所述制备方法包括:

- [0014] 将硼酸或氧化硼与碳酸锂、碳酸锶和氧化铈混合,在空气气氛中预烧,其中氧化铈与碳酸锶的摩尔比  $x$  满足条件:  $0.007 \leq x \leq 0.008$ ;
- [0015] 将预烧后的混合物在还原气氛中烧结,得到发光材料。
- [0016] 优选的,所述预烧的温度为  $300^{\circ}\text{C} \sim 550^{\circ}\text{C}$ 。
- [0017] 优选的,所述预烧的时间为  $2\text{h} \sim 5\text{h}$ 。
- [0018] 优选的,所述烧结的温度为  $600^{\circ}\text{C} \sim 1000^{\circ}\text{C}$ 。
- [0019] 优选的,所述烧结的时间为  $8\text{h} \sim 20\text{h}$ 。
- [0020] 优选的,所述还原气氛为  $\text{CO}$ 、 $\text{H}_2$  或  $\text{H}_2$  和  $\text{N}_2$  的混合气。
- [0021] 优选的,在进行烧结之前将预烧后的混合物进行研磨。
- [0022] 与现有技术相比,本发明提供了一种具有  $\text{LiSr}_4(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}_x$  原子比组成的材料,其中,  $\text{Ce}$  为激活剂。所述材料吸收辐射能之后的热释发光曲线仅由一个温度为  $482\text{K}$  时的发光峰组成,峰温适当,有利于热释光信号的存储;该发光峰峰型较好,且发光强度较高,有利于辐射剂量信号的测试。同时,所述材料对射线的剂量响应较好,呈现出较好的线性,具有较高的灵敏度。此外,  $\text{LiSr}_4(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}_x$  材料的制备工艺简单,原料便宜易得,生产成本低廉。

#### 附图说明

- [0023] 图 1 为本发明实施例提供的  $\text{LiSr}_4(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}_{0.008}$  材料被  $\gamma$  射线辐照后的热释光发光曲线图;
- [0024] 图 2 为本发明实施例提供的  $\text{LiSr}_4(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}_{0.008}$  材料对  $\gamma$  射线的剂量响应曲线。

#### 具体实施方式

- [0025] 本发明提供了一种发光材料,具有以通式 (I) 表示的原子比组成:
- [0026]  $\text{LiSr}_4(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}_x$
- [0027] (I)
- [0028] 其中,  $0.007 \leq x \leq 0.008$ 。
- [0029] 在通式 (I) 中,  $\text{LiSr}_4(\text{BO}_3)_3$  为基质,  $\text{Ce}$  为掺杂在基质中的激活剂。
- [0030] 将  $\text{Ce}^{3+}$  作为激活剂掺杂在  $\text{LiSr}_4(\text{BO}_3)_3$  中得到的  $\text{LiSr}_4(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}_x$  吸收辐射后,在加热过程中逐渐将吸收的能量以光的形式释放出来,根据发光强度确定辐射剂量,从而进行环境中或人体内辐射剂量的检测。
- [0031] 本发明提供的发光材料除了能够用于热释光剂量计中热释发光以外,也可以用于有机发光二极管,单独或与其他发光材料共同在紫外光或近紫外光的激发下发光。
- [0032] 本发明还提供了一种发光材料的制备方法,所述发光材料具有以通式 (I) 表示的原子比组成:
- [0033]  $\text{LiSr}_4(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}_x$
- [0034] (I);
- [0035] 所述制备方法包括:
- [0036] 将硼酸或氧化硼与碳酸锂、碳酸锶和氧化铈混合,在空气气氛中预烧,其中硼酸或氧化硼与碳酸锶的摩尔比  $x$  满足条件:  $0.007 \leq x \leq 0.008$ ;
- [0037] 将预烧后的混合物在还原气氛中烧结,得到发光材料。

[0038] 本发明中, 首先将硼酸或氧化硼与碳酸锂、碳酸锶和氧化铈混合后进行预烧, 其中, 氧化铈和碳酸锶的摩尔比  $x$  满足条件:  $0.007 \leq x \leq 0.008$ 。所述混合优选为研磨混合。

[0039] 为了得到较纯的材料, 所述碳酸钙优选为分析纯碳酸钙, 所述碳酸锂优选为分析纯碳酸锂, 所述硼酸或氧化硼优选为分析纯硼酸或氧化硼, 所述氧化铈优选为纯度为 99.99% 以上。

[0040] 预烧的作用是除去原料中的杂质, 使  $Ce^{3+}$  在  $LiSr_4(BO_3)_3$  中的分布更加均匀, 以便得到更好的发光峰。本发明中, 在空气中进行预烧时的温度优选为  $300^\circ C - 550^\circ C$ , 时间优选为 2h ~ 5h。

[0041] 将预烧后的混合物在还原气体气氛中烧结, 使各原料发生反应, 生成  $LiSr_4(BO_3)_3:Ce_x$ 。所述烧结温度优选为  $600^\circ C - 1000^\circ C$ , 时间优选为 8h ~ 20h; 还原气氛优选为  $CO$ 、 $H_2$  或  $H_2$  和  $N_2$  的混合气。

[0042] 为了充分烧结, 本发明在进行烧结之前优选将预烧后的混合物进行再次研磨。

[0043] 与现有技术相比, 本发明提供了一种具有  $LiSr_4(BO_3)_3:Ce_x$  原子比组成的材料, 其中,  $Ce$  为激活剂。所述材料吸收辐射能之后的热释发光曲线仅由一个温度为 482K 时的发光峰组成, 峰温适当, 有利于热释光信号的存储; 该发光峰峰型较好, 且发光强度较高, 有利于辐射剂量信号的测试。同时, 所述材料对射线的剂量响应较好, 呈现出较好的线性, 具有较高的灵敏度。此外,  $LiSr_4(BO_3)_3:Ce_x$  材料的制备工艺简单, 原料便宜易得, 生产成本低廉。

[0044] 为了进一步理解本发明, 下面结合实施例对本发明提供的发光材料及其制备方法进行详细描述。

#### [0045] 实施例 1

[0046] 取 1mol 分析纯的碳酸锂、8mol 分析纯的碳酸锶、6mol 分析纯的硼酸和 0.064mol 纯度为 99.9% 的氧化铈在研钵中充分研磨均匀并烘干后放入刚玉坩埚中, 在空气气氛中, 在  $400^\circ C$  的温度下预烧 3h, 得到混合材料, 将混合材料冷却至室温后, 再次在研钵中充分研磨并混合均匀, 放入刚玉坩埚中, 在周围填充碳棒的条件下, 在  $710^\circ C$  的温度下焙烧 16 个小时, 自然冷却到室温, 在研钵中研磨后得到  $LiSr_4(BO_3)_3:Ce_{0.008}$ 。

[0047] 将  $LiSr_4(BO_3)_3:Ce_{0.008}$  经 100Gy 的  $^{60}Co$   $\gamma$  射线辐照, 然后以  $2Ks^{-1}$  的加热速率加热, 得到热释光发光曲线图, 参见图 1, 图 1 为本发明实施例提供的  $LiSr_4(BO_3)_3:Ce_{0.008}$  材料被  $\gamma$  射线辐照后的热释光发光曲线图。由图 1 可知,  $LiSr_4(BO_3)_3:Ce_{0.008}$  材料的热释光发光曲线仅由 1 个温度为 482K 时的发光峰组成。

[0048] 将  $LiSr_4(BO_3)_3:Ce_{0.008}$  材料分别经 1mGy、5mGy、10mGy、50mGy、100mGy、200mGy、425mGy、600mGy 和 1000mGy 的  $^{60}Co$   $\gamma$  射线辐照, 然后分别以  $20Ks^{-1}$  的加热速率加热, 得到相应的热释光强度, 获得剂量和相对热释光强度的曲线图, 即剂量响应曲线图, 参见图 2, 图 2 为本发明实施例提供的  $LiSr_4(BO_3)_3:Ce_{0.008}$  材料对  $\gamma$  射线的剂量响应曲线。由图 2 可知, 本发明提供的  $LiSr_4(BO_3)_3:Ce_{0.008}$  材料呈现较好的线性, 线性相关系数能够达到 0.999。

#### [0049] 实施例 2

[0050] 取 1mol 分析纯的碳酸锂、8mol 分析纯的碳酸锶、6mol 分析纯的硼酸和 0.056mol 纯度为 99.9% 的氧化铈在研钵中充分研磨均匀并烘干后放入刚玉坩埚中, 在空气气氛中, 在  $450^\circ C$  的温度下预烧 3h, 得到混合材料, 将混合材料冷却至室温后, 再次在研钵中充分研磨并混合均匀, 放入刚玉坩埚中, 在周围填充碳棒的条件下, 在  $720^\circ C$  的温度下焙烧 15 个小

时,自然冷却到室温,在研钵中研磨后得到将  $\text{LiSr}_4(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}_{0.0070}$ 。

[0051] 将  $\text{LiSr}_4(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}_{0.007}$  经 100Gy 的  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$  射线辐照,然后以  $2\text{Ks}^{-1}$  的加热速率加热,得到的热释光发光曲线图中,仅有 1 个温度为 482K 时的发光峰。

[0052] 实施例 3

[0053] 取 1mol 分析纯的碳酸锂、8mol 分析纯的碳酸锶、6mol 分析纯的硼酸和 0.0576mol 纯度为 99.9% 的氧化铈在研钵中充分研磨均匀并烘干后放入刚玉坩埚中,在空气气氛中,在  $500^\circ\text{C}$  的温度下预烧 2.5h,得到混合材料,将混合材料冷却至室温后,再次在研钵中充分研磨并混合均匀,放入刚玉坩埚中,在周围填充碳棒的条件下,在  $750^\circ\text{C}$  的温度下焙烧 12 个小时,自然冷却到室温,在研钵中研磨后得到  $\text{LiSr}_4(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}_{0.0072}$ 。

[0054] 将  $\text{LiSr}_4(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}_{0.0072}$  经 100Gy 的  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$  射线辐照,然后以  $2\text{Ks}^{-1}$  的加热速率加热,得到的热释光发光曲线图中,仅有 1 个温度为 482K 时的发光峰。

[0055] 实施例 4

[0056] 取 1mol 分析纯的碳酸锂、8mol 分析纯的碳酸锶、6mol 分析纯的硼酸和 0.0592mol 纯度为 99.9% 的氧化铈在研钵中充分研磨均匀并烘干后放入刚玉坩埚中,在空气气氛中,在  $400^\circ\text{C}$  的温度下预烧 3h,得到混合材料,将混合材料冷却至室温后,再次在研钵中充分研磨并混合均匀,放入刚玉坩埚中,在周围填充碳棒的条件下,在  $710^\circ\text{C}$  的温度下焙烧 16 个小时,自然冷却到室温,在研钵中研磨后得到  $\text{LiSr}_4(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}_{0.0074}$ 。

[0057] 将  $\text{LiSr}_4(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}_{0.0074}$  经 100Gy 的  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$  射线辐照,然后以  $2\text{Ks}^{-1}$  的加热速率加热,得到的热释光发光曲线图中,仅有 1 个温度为 482K 时的发光峰。

[0058] 实施例 5

[0059] 取 1mol 分析纯的碳酸锂、8mol 分析纯的碳酸锶、6mol 分析纯的硼酸和 0.0608mol 纯度为 99.9% 的氧化铈在研钵中充分研磨均匀并烘干后放入刚玉坩埚中,在空气气氛中,在  $350^\circ\text{C}$  的温度下预烧 4h,得到混合材料,将混合材料冷却至室温后,再次在研钵中充分研磨并混合均匀,放入刚玉坩埚中,在周围填充碳棒的条件下,在  $760^\circ\text{C}$  的温度下焙烧 18 个小时,自然冷却到室温,在研钵中研磨后得到  $\text{LiSr}_4(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}_{0.0076}$ 。

[0060] 将  $\text{LiSr}_4(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}_{0.0076}$  经 100Gy 的  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$  射线辐照,然后以  $2\text{Ks}^{-1}$  的加热速率加热,得到的热释光发光曲线图中,仅有 1 个温度为 482K 时的发光峰。

[0061] 实施例 6

[0062] 取 1mol 分析纯的碳酸锂、8mol 分析纯的碳酸锶、6mol 分析纯的硼酸和 0.0624mol 纯度为 99.9% 的氧化铈在研钵中充分研磨均匀并烘干后放入刚玉坩埚中,在空气气氛中,在  $350^\circ\text{C}$  的温度下预烧 4h,得到混合材料,将混合材料冷却至室温后,再次在研钵中充分研磨并混合均匀,放入刚玉坩埚中,在周围填充碳棒的条件下,在  $760^\circ\text{C}$  的温度下焙烧 18 个小时,自然冷却到室温,在研钵中研磨后得到  $\text{LiSr}_4(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}_{0.0078}$ 。

[0063] 将  $\text{LiSr}_4(\text{BO}_3)_3:\text{Ce}_{0.0078}$  经 100Gy 的  $^{60}\text{Co}$   $\gamma$  射线辐照,然后以  $2\text{Ks}^{-1}$  的加热速率加热,得到的热释光发光曲线图中,仅有 1 个温度为 482K 时的发光峰。

[0064] 以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想。应当指出,对于本技术领域的普通技术人员来说,在不脱离本发明原理的前提下,还可以对本发明进行若干改进和修饰,这些改进和修饰也落入本发明权利要求的保护范围内。

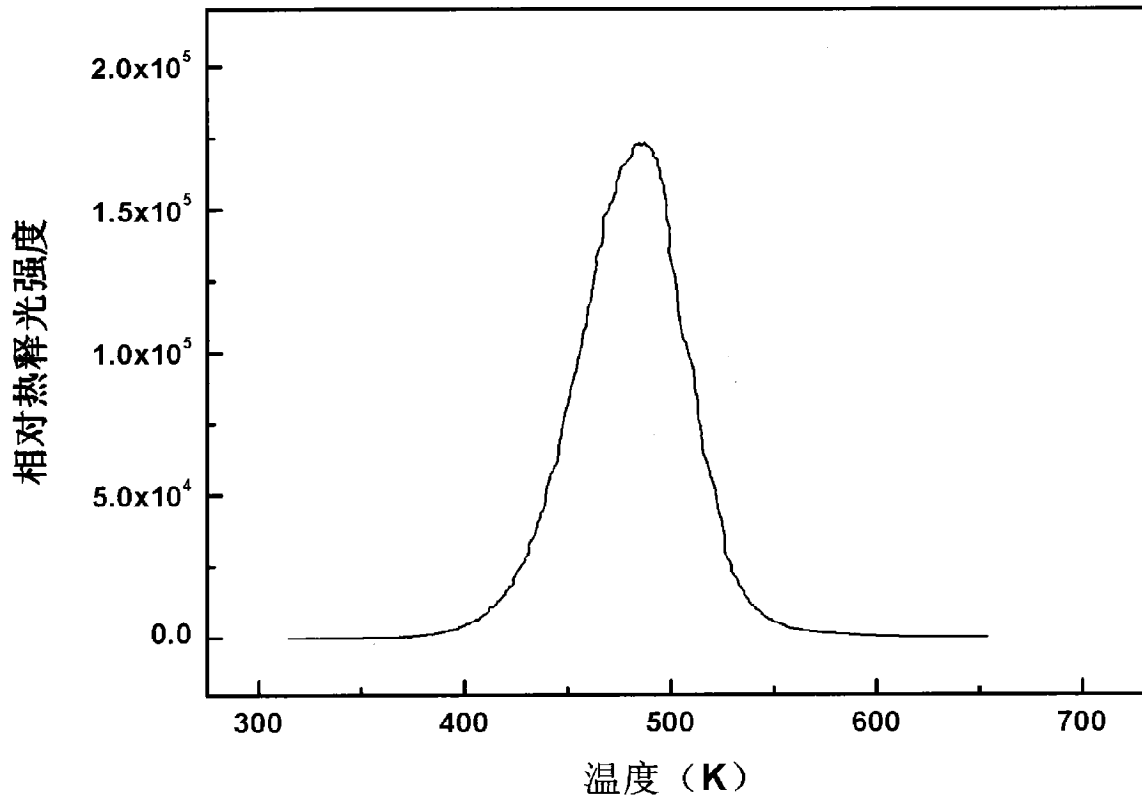


图 1

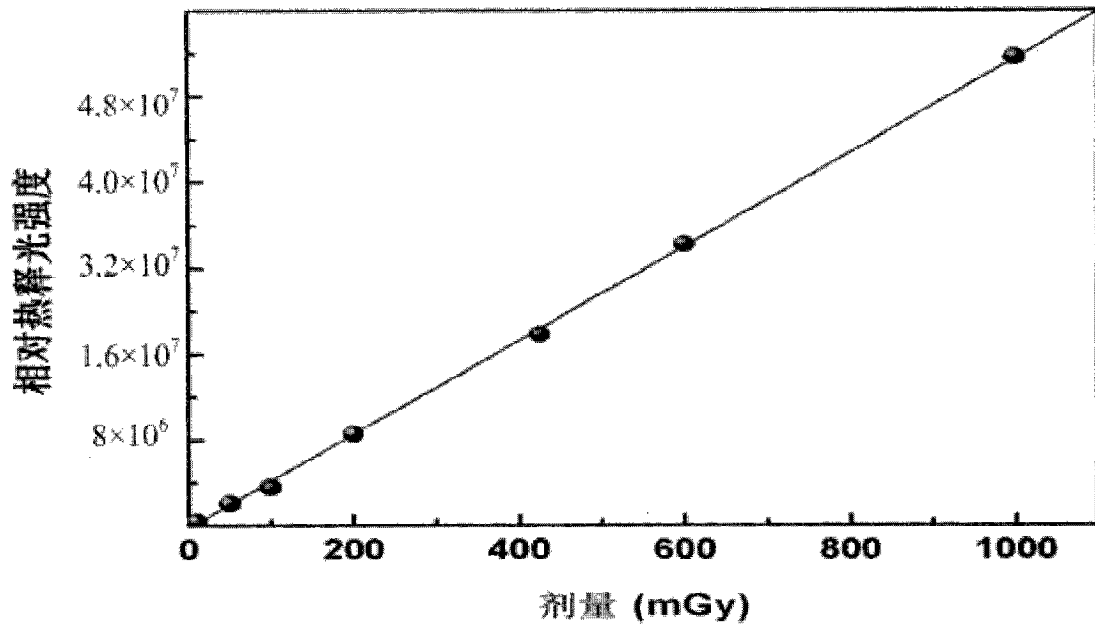


图 2