

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



# [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200610131686.3

[51] Int. Cl.

C09K 11/62 (2006.01)

C09K 11/54 (2006.01)

[43] 公开日 2008 年 4 月 30 日

[11] 公开号 CN 101168665A

[22] 申请日 2006.11.30

[21] 申请号 200610131686.3

[71] 申请人 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

地址 130031 吉林省长春市东南湖大路 16 号

[72] 发明人 张 霞 张家骅

[74] 专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务所  
代理人 南小平

权利要求书 2 页 说明书 3 页

## [54] 发明名称

一种白光发射长余辉荧光粉及其制备方法

## [57] 摘要

本发明属于发光材料技术领域，涉及一种白光发射长余辉荧光粉及其制备方法。该荧光粉表达式为  $ZnGa_2O_4:xLi$ ，式中  $x$  取值 0.3 - 1.5；其制备方法：按表达式中各物质的化学计量比分别称取氧化锌 ( $ZnO$ )、氧化镓 ( $Ga_2O_3$ ) 及碳酸锂 ( $Li_2CO_3$ ) 或氧化锂 ( $Li_2O$ )，充分研磨混合，放入坩埚中，加热至  $1180^\circ C - 1450^\circ C$ ，恒温 2 - 5 小时，自然冷却，研碎。本发明在  $ZnGa_2O_4$  中引入大量的 Li 离子，使镓酸锌 ( $ZnGa_2O_4$ ) 中离子排列杂乱，结构发生变化，形成结构式为  $ZnGa_2O_4 + LiGaO_2$  的荧光粉，在紫外光照射后，具有显著的长余辉发射特性，可用于暗环境等特定场合的显示标志或警示。

1、一种白光发射长余辉荧光粉，其特征在于表达式为  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4 : x\text{Li}$ ，式中  $x$  取值 0.3—1.5。

2、根据权利要求 1 所述的白光发射长余辉荧光粉，其特征在于  $x$  取值为 0.5—1.0。

3、根据权利要求 2 所述的白光发射长余辉荧光粉，其特征在于  $x$  取值为 1.0。

4、根据权利要求 2 所述的白光发射长余辉荧光粉，其特征在于  $x$  取值为 0.6。

5、一种权利要求 1 所述的白光发射长余辉荧光粉的制备方法，其特征在于如下步骤：

a、按表达式中各物质的化学计量比分别称取氧化锌、氧化镓及碳酸锂或氧化锂，在玛瑙研钵中充分研磨混合 0.5—2 小时，放入坩埚中，加盖；

b、将刚玉坩埚置于高温炉中，加热至  $1180^\circ\text{C}$ — $1450^\circ\text{C}$ ，恒温 2—5 小时，反应在空气气氛中进行，一次灼烧；自然冷却，取出研碎。

6、根据权利要求 5 所述的白光发射长余辉荧光粉的制备方法，其特征在于加热温度为  $1250^\circ\text{C}$ — $1350^\circ\text{C}$ ；恒温时间为 2.5—4.0 小时。

7、根据权利要求 6 所述的白光发射长余辉荧光粉的制备方法，其特征在于加热温度为  $1300^\circ\text{C}$ ；恒温时间为 3 小时。

8、根据权利要求 6 所述的白光发射长余辉荧光粉的制备方法，其特征在于加热温度为  $1350^\circ\text{C}$ ；恒温时间为 3.5 小时。

9、根据权利要求6所述的白光发射长余辉荧光粉的制备方法，其特征在于加热温度为1280℃；恒温时间为3小时。

## 一种白光发射长余辉荧光粉及其制备方法

### 技术领域

本发明属于发光材料技术领域，涉及一种白光发射长余辉荧光粉及其制备方法。

### 背景技术

长余辉材料是一种节能的弱光照明及显示材料，它在受日光或者紫外光照射之后，能够把光能存储在材料自身的陷阱中，然后再缓慢的把能量释放给材料中的稀土激活离子而发光。目前白光发射长余辉荧光粉较少。W.H.Kim等在 Mater.Lett.59(2005)2433---2436 中报道了掺三价铋离子的  $ZnGa_2O_4$  的白光发射荧光粉。中国专利公报中公开了一种单基发白光的长余辉磷光体及其制备方法（授权公告日：2005年10月5日；授权公告号：CN1221630C），该长余辉磷光体的组成为  $CdSiO_3 : Dy^{3+}$ 。

### 发明内容

本发明是在  $ZnGa_2O_4$  中引入大量的 Li 离子，使镓酸锌（ $ZnGa_2O_4$ ）中离子排列杂乱，结构发生变化，形成结构式为  $ZnGa_2O_4 + LiGaO_2$  的荧光粉，从而提供一种自激活白光发射长余辉荧光粉及其制备方法。

本发明白光发射长余辉荧光粉表达式为  $ZnGa_2O_4 : xLi$ ，式中 x 取值 0.3——1.5，最佳取值为 0.5——1.0。

本发明表达式为  $ZnGa_2O_4 : xLi$  的白光发射长余辉荧光粉的具体制备方法如下：

a、按表达式中各物质的化学计量比分别称取氧化锌（ZnO）、氧化镓（ $Ga_2O_3$ ）

及碳酸锂( $\text{Li}_2\text{CO}_3$ )或氧化锂( $\text{Li}_2\text{O}$ ),在玛瑙研钵中充分研磨混合 0.5—2 小时,放入坩埚中,加盖,待高温固相反应。

b、将刚玉坩埚置于高温炉中,加热至  $1180^\circ\text{C}$ — $1450^\circ\text{C}$ ,恒温 2—5 小时,反应在空气气氛中进行,一次灼烧,不可有还原气氛;自然冷却,取出研碎即得白色白光发射长余辉荧光粉。

步骤 b 中温度最佳为  $1250$ — $1350^\circ\text{C}$ ;恒温时间最佳为 2.5—4.0 小时。

荧光粉经 X 射线分析,产物为  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  和  $\text{LiGaO}_2$ ,在 270nm 紫外光照射后,呈现出强的白光长余辉发射。当 Li(x) 的摩尔浓度为 1,即  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Li}=1:1$  时余辉最长,余辉时间大于 30 分钟,色坐标为  $X=0.2736$ ,  $Y=0.3148$ ,显色指数  $R_a=82.2$ 。

有益效果:本发明在  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$  中引入大量的 Li 离子,使镓酸锌( $\text{ZnGa}_2\text{O}_4$ )中离子排列杂乱,结构发生变化,形成结构式为  $\text{ZnGa}_2\text{O}_4+\text{LiGaO}_2$  的荧光粉,在紫外光照射后,具有显著的长余辉发射特性,可用于暗环境等特定场合的显示标志或警示。

### 具体实施方式

下面通过实施例对本发明荧光粉作进一步说明:

实施例 1 (x 取值为 1.0 )

称取  $\text{ZnO}$  0.8138 克,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  1.8744 克,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  0.3694 克,放入玛瑙研钵中充分研磨混合 0.5—2 小时,放入刚玉坩埚中,加盖,置于高温炉内,加热至  $1300^\circ\text{C}$ ,恒温 3 小时,自然冷却,取出研碎即得白色白光发射长余辉荧光粉。

实施例 2 (x 取值为 0.6)

称取 ZnO 0.8138 克, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.8744 克, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 0.2217 克, 放入玛瑙研钵中充分研磨混合 0.5—2 小时, 放入刚玉坩埚中, 加盖, 置于高温炉内, 加热至 1350℃, 恒温 3.5 小时, 自然冷却, 取出研碎即得白色白光发射长余辉荧光粉。

实施例 3 (x 取值为 1.0)

称取 ZnO 0.8138 克, Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 1.8744 克, Li<sub>2</sub>O 0.1494 克, 放入玛瑙研钵中充分研磨混合 0.5—2 小时, 放入刚玉坩埚中, 加盖, 置于高温炉内, 加热至 1280℃, 恒温 3 小时, 自然冷却, 取出研碎即得白色白光发射长余辉荧光粉。

实施例中所用试剂为高纯 (4N) 或优级纯, 均市售可得。