

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C09K 11/66 (2006.01)



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510016795.6

[43] 公开日 2006年11月22日

[11] 公开号 CN 1865395A

[22] 申请日 2005.5.18

[21] 申请号 200510016795.6

[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 李斌 雷炳富 岳淑美 刘春波  
司振军 李文连

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司  
代理人 梁爱荣

权利要求书1页 说明书6页

## [54] 发明名称

锰离子激活的绿色长余辉发光材料及其制备方法

## [57] 摘要

本发明涉及过渡金属二价锰离子激活的反尖晶石结构锡酸镁绿色长余辉荧光粉及制备为： $Mg_2SnO_4:Mn^{2+}$ ， $Mg_2SnO_4$ 为基质， $Mn^{2+}$ 是激活离子。 $MgO$ 和 $SnO_2$ 作基质，掺杂离子为 $Mn^{2+}$ ，以草酸锰( $Mn(CH_3COO)_2 \cdot 4H_2O$ )加入，掺杂剂量为0.005-1%摩尔。按2:1摩尔比取 $MgO$ 和 $SnO_2$ ，按0.005-1%摩尔称取激活剂混合置于坩埚内，灼烧温度950-1250℃，反应时间1-3小时。活性炭作还原剂。反应物出炉，空气中冷却获得近白色的产物，经254nm紫外灯照射看到绿色长余辉发射，当 $Mn^{2+}$ 掺杂量为0.2-0.3%之间时发光效果最好，色坐标为 $x=0.0875$ ， $y=0.6083$ 。

1、一种新型的高亮度绿色长余辉发光材料，其组成为： $\text{Mg}_2\text{SnO}_4:\text{Mn}^{2+}$ ，其中，反尖晶石结构锡酸镁  $\text{Mg}_2\text{SnO}_4$  为基质， $\text{Mn}^{2+}$  是激活离子。

2、如权利要求 1 所述长余辉发光材料的制备方法，其特征在于：以分析纯或者高纯氧化镁( $\text{MgO}$ )和二氧化锡( $\text{SnO}_2$ )作基质原料，掺杂激活离子  $\text{Mn}^{2+}$ ，充分混合后置于刚玉坩埚内，加盖，灼烧；冷却即可获得近白色粉末产物。

3、根据权利要求 2 所述的长余辉发光材料的制备方法，其特征在于：所述氧化镁( $\text{MgO}$ )和二氧化锡( $\text{SnO}_2$ )为分析纯或者高纯，按 2:1 摩尔配比称取。

4、根据权利要求 2 所述的长余辉发光材料的制备方法，其特征在于：所述激活剂以草酸锰( $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )形式加入。

5、根据权利要求 4 所述的长余辉发光材料的制备方法，其特征在于：所述激活剂的掺杂浓度为 0.005-1%。

6、根据权利要求 2、3、4 或 5 所述的长余辉发光材料的制备方法，其特征在于：所述灼烧温度为 950-1150°C，反应时间 1-3 小时，用活性碳作还原剂。

7、根据权利要求 6 所述的长余辉发光材料的制备方法，其特征在于：灼烧后高温出炉，在空气中冷却。

## 锰离子激活的绿色长余辉发光材料及其制备方法

### 技术领域

本发明涉及一种长余辉发光材料锡酸镁及其制备方法，更具体地说，涉及一种二价过渡金属离子  $\text{Mn}^{2+}$  激活的高亮度绿色发射长余辉发光材料和制备方法。

### 背景技术

长余辉发光属于电子俘获材料，它与光激励发光材料和热释发光材料没有绝对的界限，长余辉发光材料从某种意义上说是一种特殊的热释发光材料，亦即在室温下的热释发光材料。根据长余辉发光一般性原理，只要在基质中造成一定浓度和深度的在室温下即可通过热扰动释放出存储能量的缺陷或陷阱，便可观察到长余辉发光。然而，长余辉发光材料的发展速度相当缓慢，把长余辉发光的持续时间从十几分钟延长到十几小时经历了几乎 100 年的时间，主要的原因是材料中缺陷的复杂性和缺乏直接的实验手段(Appl. Phys. Lett. 2002, 80(9), 1535)。

目前对于长余辉发光材料的研究大部分都集中在碱土金属铝酸盐方面，如： $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ， $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ 和  $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Dy}, \text{Eu}$  等。对其它颜色长余辉发光材料的研究相对较少，进展也相对缓慢。

## 发明内容

为了解决上述背景技术的缺点，本发明的目的是寻找和制备化学稳定性好、余辉亮度高、余辉持续时间长、发光颜色多样的长余辉发光材料体系，是当前长余辉研究领域的主要突破点，本发明提供一种过渡金属  $\text{Mn}^{2+}$  离子激活的绿色高亮度长余辉发光材料。本发明的目的是提供一种新型的反尖晶石结构  $\text{Mn}^{2+}$  离子激活  $\text{Mg}_2\text{SnO}_4$  绿色长射长余辉发光材料。

本发明的另一目的在于提供一种上述长余辉发光材料的制备方法。

为实现上述目的，本发明提供的长余辉发光材料组成为： $\text{Mg}_2\text{SnO}_4:\text{Mn}^{2+}$ ，其中，反尖晶石结构锡酸镁  $\text{Mg}_2\text{SnO}_4$  为基质， $\text{Mn}^{2+}$  是激活离子。

本发明制备上述绿色长余辉发光材料所为原料为分析纯或者高纯氧化镁( $\text{MgO}$ )和二氧化锡( $\text{SnO}_2$ )，掺杂激活离子为  $\text{Mn}^{2+}$ ，充分混合后置于刚玉坩埚内，加盖，灼烧；冷却即可获得近白色粉末产物。

所述氧化镁( $\text{MgO}$ )和二氧化锡( $\text{SnO}_2$ )为分析纯或者高纯，按 2: 1 摩尔配比称取；所述激活离子的掺杂浓度为 0.005-1%；所述灼烧温度为 950-1150°C，反应时间 1-3 小时；所述灼烧后高温出炉，在空气中冷却。

激活剂以草酸锰( $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )形式加入。活性碳为还原剂，通过高温固相法得到一种高效绿色长余辉发光材料。

在上述长余辉发光材料  $\text{Mg}_2\text{SnO}_4:\text{Mn}^{2+}$  中， $\text{Mn}^{2+}$  离子作为激活

剂,  $\text{Mn}^{2+}$ 的绿色发射来自于  $\text{Mn}^{2+}$ 离子的 d 电子跃迁。由于  $\text{SnO}_4^{4-}$ 阴离子具有光学惰性结构, 可用来构建发光材料的基质。 $\text{Mg}_2\text{SnO}_4$  是一种稳定的立方反尖晶石结构。 $\text{Mg}_2\text{SnO}_4$  具有 96 个阳离子格位,  $\text{Mg}^{2+}$  离子占据了其中的 24 个格位; 其中在 64 个四面体格位中有 8 个被部分的  $\text{Mg}^{2+}$  离子占据, 而 32 个八面体格位中有 16 个被其余的  $\text{Mg}^{2+}$  离子和  $\text{Sn}^{4+}$  离子占据。除了大量的没有被占据格位外, 阳离子畸变在  $\text{Mg}_2\text{SnO}_4$  晶体结构中同时产生大量的缺陷, 其中的部分缺陷可以作为电子或空穴的陷阱用于存储外界能量, 比如处于  $\text{Sn}^{4+}$  格位的  $\text{Mg}^{2+}$  离子可以作为空穴陷阱, 相反, 处于  $\text{Mg}^{2+}$  格位的  $\text{Sn}^{4+}$  离子可以作为电子陷阱, 氧空位也可以作为如 F 色心类的电子陷阱。因此, 可以预料  $\text{Mg}_2\text{SnO}_4$  是一种优良的长余辉发光基质。本发明所述的长余辉发光材料具有很低的最佳掺杂浓度, 是由于  $\text{Mg}_2\text{SnO}_4$  基质中分别占据在四面体格位和八面体格位的  $\text{Mn}^{2+}$  离子之间的相互作用所致。

在上述长余辉发光材料  $\text{Mg}_2\text{SnO}_4:\text{Mn}^{2+}$  中, 无需加入能量捕集剂, 通过单一的  $\text{Mn}^{2+}$  离子激剂就可以产生优良的长余辉发射。

$\text{Mg}_2\text{SnO}_4:\text{Mn}^{2+}$  长余辉发光材料的具体制备方法: 按 2: 1 摩尔比称取  $\text{MgO}$  和  $\text{SnO}_2$  原料, 按 0.005-1% 摩尔分数称取激活剂  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ , 在玛瑙乳钵中采用湿法研匀, 装入刚玉坩埚中, 压实, 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活性炭, 再将大坩埚口用刚玉片盖严, 置于高温炉内, 加热到 950-1150℃, 恒温 1-3 小时。高温出炉, 冷却至室温得近白色粉末。XRD 鉴定产物为单相, 掺杂对晶体

结构未产生明显影响。磷光光谱测定，发射峰值位于 500 nm，磷光衰减呈指数规律。经紫外光照射后，长余辉发光材料呈现出强的绿色长余辉发射。该长余辉发光材料经 254 nm 紫外光照射后，具有高亮度绿色长余辉发射特性，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。本发明所制备的绿色长余辉发光材料其激发波长位于 254 nm 左右，可以大量利用它制成长余辉灯管。

长余辉发光材料利用天然太阳能和其它光能自然转换为可见光，由于其良好的储光—发光特性，在工农业生产、军事、消防和人们生活的许多方面都得到广泛的应用，如建材装潢、交通运输、军事设施、消防应急以及日用消费品等，并可做成发光涂料、发光油墨、发光薄膜、发光纤维、发光陶瓷、发光塑料等系列夜光产品。

具体实施方式：

#### 实施例 1

称取光谱纯氧化镁 ( $\text{MgO}$ ) 8.0609g，分析纯二氧化锡 ( $\text{SnO}_2$ ) 15.0709g，草酸锰 ( $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) 0.049g，在玛瑙乳钵中湿法充分研匀后，装入刚玉坩埚中，压实，用平板坩埚盖将坩埚口盖严，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活性炭，再将大坩埚口用刚玉片盖严，置于高温炉内，加热到 950℃，恒温 3 小时。高温出炉，冷却至室温得近白色粉末。经 XRD 鉴定，产物为锡酸镁 ( $\text{Mg}_2\text{SnO}_4$ )，发射光谱包括一个从 460 到 560 nm 的窄带。经 254 nm 紫外光照射 1 分钟，发光材料呈现出强的

绿色长余辉发射，余辉时间约为 2 小时。

### 实施例 2

称取光谱纯氧化镁 (MgO)8.0609g，分析纯二氧化锡 (SnO<sub>2</sub>)15.0709g，草酸锰(Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O)0.049g，在玛瑙乳钵中湿法充分研匀后，装入刚玉坩埚中，压实，用平板坩埚盖将坩埚口盖严，置于高温炉内，加热到 950℃，恒温 1 小时。高温出炉，冷却至室温得淡粉色粉末，产物变为淡粉色是由于空中合成的样品中含有 Mn<sup>4+</sup>所致。经 XRD 鉴定，产物为锡酸镁(Mg<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>)和少量未反应的二氧化锡(SnO<sub>2</sub>)，发射光谱包括一个从 460 到 560 nm 的窄带。经 254 nm 紫外光照射 1 分钟，发光材料呈现出的绿色长余辉发射，余辉时间约为 1 小时。

### 实施例 3

称取光谱纯氧化镁 (MgO)8.0609g，分析纯二氧化锡 (SnO<sub>2</sub>)15.0709g，草酸锰(Mn(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O)0.049g，在玛瑙乳钵中湿法充分研匀后，装入刚玉坩埚中，压实，用平板坩埚盖将坩埚口盖严，置于高温炉内，通入高纯氢气，加热到 950℃，恒温 2 小时。高温出炉，冷却至室温得灰色粉末。经 XRD 鉴定，产物为锡酸镁 (Mg<sub>2</sub>SnO<sub>4</sub>)和氧化镁(MgO)，另外还产生了少量的灰色金属锡。发射光谱包括一个从 460 到 560 nm 的窄带。经 254 nm 紫外光照射 1 分钟，发光材料呈现出绿色余辉发射，余辉时间约为 0.5 小时。

### 实施例 4

称取光谱纯氧化镁 (MgO)8.0609g，分析纯二氧化锡

( $\text{SnO}_2$ )15.0709g, 草酸锰( $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )0.061g, 在玛瑙乳钵中湿法充分研匀后, 装入刚玉坩埚中, 压实, 用平板坩埚盖将坩埚口盖严, 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活性炭, 再将大坩埚口用刚玉片盖严, 置于高温炉内, 加热到  $1100^\circ\text{C}$ , 恒温 3 小时。高温出炉, 冷却至室温得近白色粉末。经 XRD 鉴定, 产物为锡酸镁( $\text{Mg}_2\text{SnO}_4$ ), 发射光谱包括一个从 460 到 560 nm 的窄带。经 254 nm 紫外光照射 1 分钟, 发光材料呈现出强的绿色长余辉发射, 余辉时间约为 4 小时, 色坐标为  $x=0.0875, y=0.6083$ 。

#### 实施例 5

称取光谱纯氧化镁 ( $\text{MgO}$ )8.0609g, 分析纯二氧化锡 ( $\text{SnO}_2$ )15.0709g, 草酸锰( $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )0.074g, 在玛瑙乳钵中湿法充分研匀后, 装入刚玉坩埚中, 压实, 用平板坩埚盖将坩埚口盖严, 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活性炭, 再将大坩埚口用刚玉片盖严, 置于高温炉内, 加热到  $1150^\circ\text{C}$ , 恒温 2 小时。高温出炉, 冷却至室温得近白色粉末。经 XRD 鉴定, 产物为锡酸镁( $\text{Mg}_2\text{SnO}_4$ ), 发射光谱包括一个从 460 到 560 nm 的窄带。经 254 nm 紫外光照射 1 分钟, 发光材料呈现出强的绿色长余辉发射, 余辉时间约为 3 小时。

尽管上述实施方案已经详细说明了本发明, 但本领域的技术人员或者研究人员可以进行各种变换而不会脱离如权利要求书所述的本发明专利的范围。