

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09K 11/80 (2006.01)



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510016744.3

[43] 公开日 2006年10月25日

[11] 公开号 CN 1850941A

[22] 申请日 2005.4.22

[21] 申请号 200510016744.3

[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 张家骅 钟瑞霞 王笑军 张霞

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
代理人 李恩庆

权利要求书1页 说明书4页 附图2页

[54] 发明名称

一种无硫红色长余辉发光材料及制备方法

[57] 摘要

本发明属于发光材料技术领域，是一种不含硫的红色长余辉发光材料及制备方法。本发明表示式为： $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{O}-z\text{Cr}_y\text{Al}_{2-y}\text{O}_3$ ，其中 $0 < x \leq 0.1$ ， $0 < y \leq 0.1$ ， $0 < z \leq 10$ ，所用原料为： Eu_2O_3 ， SrCO_3 ， Cr_2O_3 ， Al_2O_3 。制备时，按表示式 $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{O}-z\text{Cr}_y\text{Al}_{2-y}\text{O}_3$ 计算称取原料，充分磨混均匀后，置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚中，放入高温炉中。在 1100°C - 1400°C 温度内，在碳或氢气还原条件下，加热 3 - 5 小时后得到。本发明利用 Eu^{2+} 为具有蓝绿长余辉发射的给体离子， Cr^{3+} 为具有红色发射的受体离子，通过 Eu^{2+} 向 Cr^{3+} 的持续能量传递，将 Eu^{2+} 的蓝绿长余辉转化为红色长余辉。

1、一种无硫红色长余辉发光材料，其特征是组成表示式为： $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{O} - z\text{Cr}_y\text{Al}_{2-y}\text{O}_3$ ，其中 $0 < x \leq 0.1$ ， $0 < y \leq 0.1$ ， $0 < z \leq 10$ 。

2、根据权利要求 1 所述的无硫红色长余辉发光材料，其特征是其中 $x=0.01$ ， $y=0.01$ ， $z=1$ ，具体表示式为： $\text{Eu}_{0.01}\text{Sr}_{1-0.01}\text{O} - \text{Cr}_{0.01}\text{Al}_{2-0.01}\text{O}_3$ 。

3、根据权利要求 1 所述的无硫红色长余辉发光材料，其特征是其中 $x=0.05$ ， $y=0.01$ ， $z=1$ ，具体表示式为： $\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{1-0.05}\text{O} - \text{Cr}_{0.01}\text{Al}_{2-0.01}\text{O}_3$ 。

4、根据权利要求 1 所述的无硫红色长余辉发光材料，其特征是其中 $x=0.01$ ， $y=0.05$ ， $z=1$ ，具体表示式为： $\text{Eu}_{0.01}\text{Sr}_{1-0.01}\text{O} - \text{Cr}_{0.01}\text{Al}_{2-0.01}\text{O}_3$ 。

5、根据权利要求 1 所述的无硫红色长余辉发光材料，其特征是其中 $x=0.05$ ， $y=0.05$ ， $z=1$ ，具体表示式为： $\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{1-0.05}\text{O} - \text{Cr}_{0.01}\text{Al}_{2-0.01}\text{O}_3$ 。

6、根据权利要求 1 所述的无硫红色长余辉发光材料，其特征是其中 $x=0.01$ ， $y=0.01$ ， $z=5$ ，具体表示式为： $\text{Eu}_{0.01}\text{Sr}_{1-0.01}\text{O} - 5\text{Cr}_{0.01}\text{Al}_{2-0.01}\text{O}_3$ 。

7、根据权利要求 1 所述的无硫红色长余辉发光材料，其特征是其中 $x=0.05$ ， $y=0.01$ ， $z=5$ ，具体表示式为： $\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{1-0.05}\text{O} - 5\text{Cr}_{0.01}\text{Al}_{2-0.01}\text{O}_3$ 。

8、根据权利要求 1 所述的无硫红色长余辉发光材料，其特征是其中 $x=0.01$ ， $y=0.05$ ， $z=5$ ，具体表示式为： $\text{Eu}_{0.01}\text{Sr}_{1-0.01}\text{O} - 5\text{Cr}_{0.01}\text{Al}_{2-0.01}\text{O}_3$ 。

9、根据权利要求 1 所述的无硫红色长余辉发光材料，其特征是其中 $x=0.05$ ， $y=0.05$ ， $z=5$ ，具体表示式为： $\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{1-0.05}\text{O} - 5\text{Cr}_{0.01}\text{Al}_{2-0.01}\text{O}_3$ 。

10、根据权利要求 1 所述的无硫红色长余辉发光材料的制备方法，其特征是制备上述长余辉发光材料所用原料为： Eu_2O_3 ， SrCO_3 ， Cr_2O_3 ， Al_2O_3 ；制备过程中，按表示式 $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{O} - z\text{Cr}_y\text{Al}_{2-y}\text{O}_3$ 的组成计算称取原料；上述原料充分磨混均匀，置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚中，放入高温炉中；在 $1100^\circ\text{C} - 1400^\circ\text{C}$ 温度内，在碳或氢气还原条件下，加热 3-5 小时后，取出。

一种无硫红色长余辉发光材料及制备方法

技术领域

本发明属于发光材料技术领域，涉及长余辉发光材料，具体地说，是一种不含硫的红色长余辉发光材料及制备方法。

背景技术

由于等离子平面显示、量子剪裁等一系列新的开发应用，传统的荧光材料近年来又重新获得各国研究及开发机构的关注。自1996年Matsuzawa报道了 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ 系统中持久，高亮度的长余辉荧光现象后，长余辉荧光材料也随着各种新的应用，越来越受到研究人员的重视。长余辉材料的发展历史很长，但进展缓慢。用了近百年才把余辉时间从几分钟提高到十几小时。原因之一，就是电子俘获的动力学过程很复杂，许多方面还有待研究人员的深入探讨。从材料制备上讲，还没有一个很好的办法能同时控制俘获陷阱的深度和余辉颜色。长余辉材料的应用很广，从各种民用军用的节能照明救护显示到信息储存，从各种荧光材料，如染料，墨水，塑料制品，玩具，首饰，装饰，到写字工具，如蜡笔、铅笔等等。但要制备任意一种颜色的长余辉材料，从三基色的原理我们知道，必须将蓝、绿、红按一定配比混合才能得到。

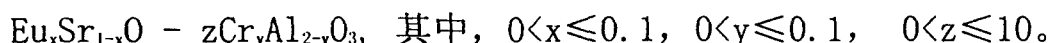
到目前为止，真正商业化的长余辉材料并不多，而理想的红色长余辉材料，特别是人们感兴趣的非硫化物红色长余辉材料迄今还没有开发出来。缺乏与蓝（如 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ ，440 nm）绿（如 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ 及 $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ ，520 nm）相配的理想红色发射（如650 nm），在很大程度上限制了长余辉材料的实际应用。红色长余辉材料研究进展缓慢的原因在于，人们一直试图利用稀土蓝绿长余辉发生原理来实现红色长余辉。因此，利用新原理、新机制实现理想红色长余辉具有重要科学意义和应用价值。

发明内容

本发明在于放弃了传统的长余辉发生原理，提出利用施主受主离子间的相互作用，通过持续能量传递（persistence energy transfer）机制实现

红色长余辉的思想，目的是提供一种无硫红色长余辉发光材料及制备方法。

本发明关键内容在于，利用施主受主离子间的相互作用，通过持续能量传递实现红色长余辉发射。优点是发射波长决定于所选择的受主离子，而不是取决于施主系统，包括可能引入的产生俘获陷阱的离子及施主离子。为获得红色长余辉，首先选择具有红色发光的中心离子，同时，保证施主-受主离子间能够发生持续能量传递。在满足以上条件下，本发明给出了如下长余辉发光材料体系，材料组成表示式为：



制备上述长余辉发光材料所用原料为： Eu_2O_3 ， SrCO_3 ， Cr_2O_3 ， Al_2O_3 。本发明在制备过程中，按表示式 $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{O} - z\text{Cr}_y\text{Al}_{2-y}\text{O}_3$ 的组成，计算称取原料。将上述原料充分磨混均匀，置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚中，放入高温炉中。在 1100°C - 1400°C 温度内，在碳或氢气还原条件下，加热 3-5 小时后，取出得到无硫红色长余辉发光材料。

本发明的特点在于，利用 Eu^{2+} 为具有蓝绿长余辉发射的给体离子， Cr^{3+} 为具有红色发射的受体离子，通过 Eu^{2+} 向 Cr^{3+} 的持续能量传递，将 Eu^{2+} 的蓝绿长余辉转化为红色长余辉。附图 1 给出材料体系红色长余辉的发生原理。

附图说明

图 1 是持续能量传递产生红色长余辉原理图。

图 2 是在 $\text{Eu}_{0.01}\text{Sr}_{0.99}\text{O} - 5\text{Cr}_{0.01}\text{Al}_{1.99}\text{O}_3$ 体系中， Eu^{2+} - Cr^{3+} 持续能量传递产生的 Cr^{3+} 的 690nm 红色长余辉光谱。

具体实施方式

实施例 1：制备 $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{O} - z\text{Cr}_y\text{Al}_{2-y}\text{O}_3$ ，其中 $x=0.01$ ， $y=0.01$ ， $z=1$ ，具体表示式为： $\text{Eu}_{0.01}\text{Sr}_{1-0.01}\text{O} - \text{Cr}_{0.01}\text{Al}_{2-0.01}\text{O}_3$ 。按表示式 $\text{Eu}_{0.01}\text{Sr}_{1-0.01}\text{O} - \text{Cr}_{0.01}\text{Al}_{2-0.01}\text{O}_3$ 计算称取原料，称取 1.76g Eu_2O_3 ，145.5g SrCO_3 ，0.76g Cr_2O_3 和 101.5g Al_2O_3 ，将它们混合。上述原料充分磨混均匀后，置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚中，放入高温炉中；在 1100°C - 1400°C 温度内和碳或氢气还原条件下，加热 3-5 小时后，取出得到无硫红色长余辉发光材料 $\text{Eu}_{0.01}\text{Sr}_{1-0.01}\text{O} - \text{Cr}_{0.01}\text{Al}_{2-0.01}\text{O}_3$ 。

实施例 2：制备制备 $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{O} - z\text{Cr}_y\text{Al}_{2-y}\text{O}_3$ ，其中 $x=0.05$ ， $y=0.01$ ， $z=1$ ，

具体表示式为： $\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{1-0.05}\text{O} - \text{Cr}_{0.01}\text{Al}_{2-0.01}\text{O}_3$ 。按表示式 $\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{1-0.05}\text{O} - \text{Cr}_{0.01}\text{Al}_{2-0.01}\text{O}_3$ 计算称取原料，称取 8.8g Eu_2O_3 ，139.7g SrCO_3 ，0.76g Cr_2O_3 和 101.5g Al_2O_3 ，将它们混合。上述原料充分磨混均匀后，置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚中，放入高温炉中；在 1100℃-1400℃ 温度内和碳或氢气还原条件下，加热 3-5 小时后，取出得到无硫红色长余辉发光材料 $\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{1-0.05}\text{O} - \text{Cr}_{0.01}\text{Al}_{2-0.01}\text{O}_3$ 。

实施例 3：制备 $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{O} - z\text{Cr}_y\text{Al}_{2-y}\text{O}_3$ ，其中 $x=0.01$ ， $y=0.05$ ， $z=1$ ，具体表示式为： $\text{Eu}_{0.01}\text{Sr}_{1-0.01}\text{O} - \text{Cr}_{0.01}\text{Al}_{2-0.01}\text{O}_3$ 。按表示式 $\text{Eu}_{0.01}\text{Sr}_{1-0.01}\text{O} - \text{Cr}_{0.01}\text{Al}_{2-0.01}\text{O}_3$ 计算称取原料，称取 1.76g Eu_2O_3 ，145.5g SrCO_3 ，3.8g Cr_2O_3 和 99.45g Al_2O_3 ，将它们混合。上述原料充分磨混均匀后，置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚中，放入高温炉中；在 1100℃-1400℃ 温度内和碳或氢气还原条件下，加热 3-5 小时后，取出得到无硫红色长余辉发光材料 $\text{Eu}_{0.01}\text{Sr}_{1-0.01}\text{O} - \text{Cr}_{0.01}\text{Al}_{2-0.01}\text{O}_3$ 。

实施例 4：制备 $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{O} - z\text{Cr}_y\text{Al}_{2-y}\text{O}_3$ ，其中 $x=0.05$ ， $y=0.05$ ， $z=1$ ，具体表示式为： $\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{1-0.05}\text{O} - \text{Cr}_{0.01}\text{Al}_{2-0.01}\text{O}_3$ 。按表示式 $\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{1-0.05}\text{O} - \text{Cr}_{0.01}\text{Al}_{2-0.01}\text{O}_3$ 计算称取原料，称取 8.8g Eu_2O_3 ，139.7g SrCO_3 ，3.8g Cr_2O_3 和 99.45g Al_2O_3 ，将它们混合。上述原料充分磨混均匀后，置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚中，放入高温炉中；在 1100℃-1400℃ 温度内和碳或氢气还原条件下，加热 3-5 小时后，取出得到无硫红色长余辉发光材料 $\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{1-0.05}\text{O} - \text{Cr}_{0.01}\text{Al}_{2-0.01}\text{O}_3$ 。

实施例 5：制备 $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{O} - z\text{Cr}_y\text{Al}_{2-y}\text{O}_3$ ，其中 $x=0.01$ ， $y=0.01$ ， $z=5$ ，具体表示式为： $\text{Eu}_{0.01}\text{Sr}_{1-0.01}\text{O} - 5\text{Cr}_{0.01}\text{Al}_{2-0.01}\text{O}_3$ 。按表示式 $\text{Eu}_{0.01}\text{Sr}_{1-0.01}\text{O} - 5\text{Cr}_{0.01}\text{Al}_{2-0.01}\text{O}_3$ 计算称取原料，称取 1.76g Eu_2O_3 ，145.5g SrCO_3 ，3.8g Cr_2O_3 和 507.5g Al_2O_3 ，将它们混合。上述原料充分磨混均匀后，置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚中，放入高温炉中；在 1100℃-1400℃ 温度内和碳或氢气还原条件下，加热 3-5 小时后，取出得到无硫红色长余辉发光材料 $\text{Eu}_{0.01}\text{Sr}_{1-0.01}\text{O} - 5\text{Cr}_{0.01}\text{Al}_{2-0.01}\text{O}_3$ 。该材料给出 690nm 的红色长余辉，光谱见图 2。

实施例 6：制备 $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{O} - z\text{Cr}_y\text{Al}_{2-y}\text{O}_3$ ，其中 $x=0.05$ ， $y=0.01$ ， $z=5$ ，具体表示式为： $\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{1-0.05}\text{O} - 5\text{Cr}_{0.01}\text{Al}_{2-0.01}\text{O}_3$ 。按表示式 $\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{1-0.05}\text{O} -$

$5\text{Cr}_{0.01}\text{Al}_{2-0.01}\text{O}_3$ 计算称取原料, 称取 8.8g Eu_2O_3 , 139.7g SrCO_3 , 3.8g Cr_2O_3 和 507.5g Al_2O_3 , 将它们混合。上述原料充分磨混均匀后, 置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚中, 放入高温炉中; 在 1100°C - 1400°C 温度内和碳或氢气还原条件下, 加热 3-5 小时后, 取出得到无硫红色长余辉发光材料 $\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{1-0.05}\text{O} - 5\text{Cr}_{0.01}\text{Al}_{2-0.01}\text{O}_3$ 。

实施例 7: 制备 $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{O} - z\text{Cr}_y\text{Al}_{2-y}\text{O}_3$, 其中 $x=0.01$, $y=0.05$, $z=5$, 具体表示式为: $\text{Eu}_{0.01}\text{Sr}_{1-0.01}\text{O} - 5\text{Cr}_{0.01}\text{Al}_{2-0.01}\text{O}_3$ 。按表示式 $\text{Eu}_{0.01}\text{Sr}_{1-0.01}\text{O} - 5\text{Cr}_{0.01}\text{Al}_{2-0.01}\text{O}_3$ 计算称取原料, 称取 1.76g Eu_2O_3 , 145.5g SrCO_3 , 19g Cr_2O_3 和 497.2g Al_2O_3 , 将它们混合。上述原料充分磨混均匀, 置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚中, 放入高温炉中; 在 1100°C - 1400°C 温度内和碳或氢气还原条件下, 加热 3-5 小时后, 取出得到无硫红色长余辉发光材料 $\text{Eu}_{0.01}\text{Sr}_{1-0.01}\text{O} - 5\text{Cr}_{0.01}\text{Al}_{2-0.01}\text{O}_3$ 。

实施例 8: 制备 $\text{Eu}_x\text{Sr}_{1-x}\text{O} - z\text{Cr}_y\text{Al}_{2-y}\text{O}_3$, 其中 $x=0.05$, $y=0.05$, $z=5$, 具体表示式为: $\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{1-0.05}\text{O} - 5\text{Cr}_{0.01}\text{Al}_{2-0.01}\text{O}_3$ 。按表示式 $\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{1-0.05}\text{O} - 5\text{Cr}_{0.01}\text{Al}_{2-0.01}\text{O}_3$ 计算称取原料, 称取 8.8g Eu_2O_3 , 139.7g SrCO_3 , 19g Cr_2O_3 和 497.2g Al_2O_3 , 将它们混合。上述原料充分磨混均匀, 置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚中, 放入高温炉中; 在 1100°C - 1400°C 温度内和碳或氢气还原条件下, 加热 3-5 小时后, 取出得到无硫红色长余辉发光材料 $\text{Eu}_{0.05}\text{Sr}_{1-0.05}\text{O} - 5\text{Cr}_{0.01}\text{Al}_{2-0.01}\text{O}_3$ 。

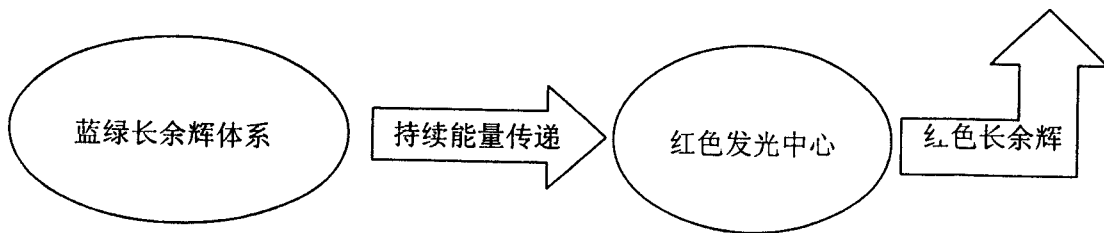


图 1

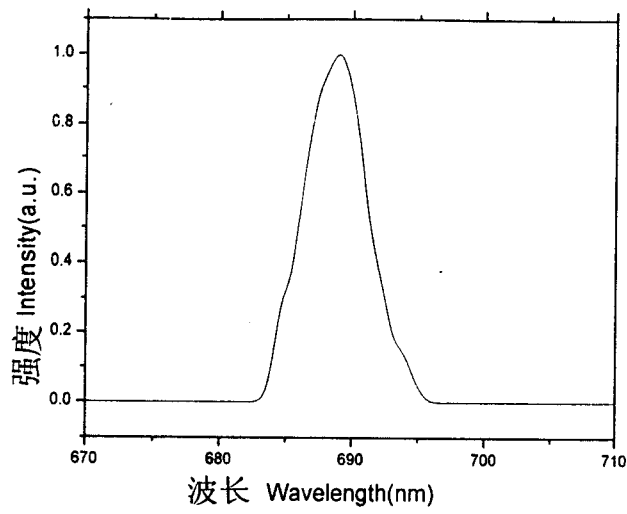


图 2