



[12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 98108144.4

[43] 授权公告日 2003 年 2 月 19 日

[11] 授权公告号 CN 1101844C

[22] 申请日 1998.4.27 [21] 申请号 98108144.4

[71] 专利权人 中国科学院长春物理研究所
地址 130021 吉林省长春市延安大路 1 号

[72] 发明人 赵成久

[56] 参考文献

CN1144257A 1997.03.05 C09K11/80

CN1144257A 1997.03.05 C09K11/80

US376303 1994.12.27 C09K11/64

US376303 1994.12.27 C09K11/64

审查员 沈 琰

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
代理人 宋天平

权利要求书 1 页 说明书 3 页

[54] 发明名称 稀土激活的碱土金属硼铝酸盐长余辉荧光体

[57] 摘要

一种稀土激活的碱土金属硼铝酸盐长余辉荧光体,属于发光材料技术领域。以 $MAI_2O_4 \cdot nB_2O_3:Eu \cdot Dy$ 表示的这类长余辉荧光体,还可以添加 Sb、Ga 等元素,也可以加入作为电荷补偿剂的氯化物。本发明的荧光体在紫外 300 - 450nm 或可见光经 10 分钟照射下,在暗室内可见发射 520nm 左右的绿色余辉光,持续 20 小时左右。

1、一种长余辉荧光体，作为基质的是添加了 Sb 或 Ga 的碱土金属的硼铝酸盐，稀土激活剂是 Eu 和至少一种另外的稀土元素，其特征在于激活剂 Eu 的加入量相当于碱土金属元素的 0.0025 摩尔%至 25 摩尔%，还可以加入上述量 La、Ce、Nd、Pr、Gd、Tm、Dy、Ho、Er、Lu、Mn、Bi、Sn、In 或 Be 中至少一种作为共激活剂；添加了 Sb 或 Ga 的碱土金属中再添加 Ca、Sr、Ba、Mg、Li、Na 中至少一种以上作为电荷补偿剂的氯化物。

2、根据权利要求 1 的长余辉荧光体，其特征在于它是在 N₂、H₂、或 C 气氛中 1200—1300℃灼烧 1—3 小时制成。

稀土激活的碱土金属硼铝酸盐长余辉荧光体

本发明属于发光材料技术领域。

以往光致储能发光材料,采用ZnS:Cu,其余辉仅为30分钟至2小时左右。近年中国专利报道了一系列以碱土铝酸盐为基质的长余辉发光材料,例如日本根本特殊化学株式会社公开的94103944.7和95118116.5《夜光性荧光体》,报道了以 $M_{1-x}Al_2O_{4-x}$ 表示的化合物,M是选自Ca、Sr、Ba中至少一种,可向M中添加Mg、Eu做为活化剂,也可添加共活化剂。

肖志国等(94106023.2)也公开了以碱土金属铝酸盐为主要发光基质,稀土离子Eu、Ce、Tb、Dy和非稀土离子Sb、Sn共激活的多离子激活发光材料,该材料对短波可见光具有很强吸收能力,并可持续12小时以上余辉发光,颜色呈蓝、绿、黄色。顾茗桥(94100482.1)则公开了一种由 $m(Sr_{1-x}Eu_x)O \cdot nAl_2O_3 \cdot aBaCl_2 \cdot bCaO$ 表示的含铕夜光材料。迄今尚未有以碱土硼铝酸盐为基质的长余辉光致发光材料的报道。

本发明的目的是以碱土硼铝酸盐为发光基质,由稀土和非稀土离子激活,开发出一系列长余辉发光材料。

本发明长余辉荧光体是由 $MAl_2O_4 \cdot nB_2O_3:Eu \cdot Dy$ 表示的化合物晶状荧光体,M是选自Ca、Sr、Ba、Mg或Li中的至少一种以上的金属元素,并添加了Sb、Ga多种元素构成的化合物;在该荧光体中,可加入相当于M表示的金属元素的0.0025摩尔%至25摩尔%的激活剂Eu。还可以加入相当于M表示的金属元素的0.0025摩尔%至25摩尔%的La、Ce、Nd、Pr、Gd、Tb、Dy、Ho、Er、Dm、Ln、Mn、Bi、Sn、Iu、Be当中至少一种作为共激活剂,还可以向荧光体中在向M中加入了Sb、Ga的同时再添加Ca、Sr、Ba、Mg、Li、Na中至少一种以上的氯化物作为电荷补偿剂。

本发明上述荧光体的制造方法如下:

- 1、称取试剂级物料,用球磨机充分混匀;
- 2、装入 Al_2O_3 坩埚中,在 N_2 、 H_2 或C气氛中1200-1300℃灼烧1-3小时;
- 3、取出冷却后粉碎过100目筛即得。

本发明经烧结后粉碎100目过筛后得到的粉末荧光体，在紫外300-450nm或可见光经10分钟照射后，在暗室内可见发射520nm左右的绿色余辉光，余辉可持续达20小时左右，指肉眼能够辨其发光。

实施例1：按下列计量称取试剂物料

SrCO ₃ (AR)	147.63克	Al ₂ O ₃ (指定纯)	153克
H ₃ BO ₃ (AR)	20克	Sb ₂ O ₃ (3N)	4克
Eu ₂ O ₃ (AR)	1.85克	Dy ₂ O ₃ (3N)	2.3克
SrCl ₂ · 6H ₂ O (AR)	2克		

球磨充分混匀，装入Al₂O₃坩锅中，在氮、氢或碳气氛中1200-1300℃灼烧1-3小时，取出冷却后，粉碎过100目筛即得荧光体。

实施例2：

SrCO ₃ (AR)	147.62克	Al ₂ O ₃ (指定纯)	202克
H ₃ BO ₃ (AR)	19克	Sb ₂ O ₃ (3N)	4克
Eu ₂ O ₃ (4N)	1.85克	Dy ₂ O ₃ (3N)	2.3克
MgCl ₂ · bH ₂ O (AR)	2克		

烧制条件同实施例1

实施例3：

SrCO ₃ (AR)	147.62克	Al ₂ O ₃ (指定纯)	255克
H ₃ BO ₃ (AR)	18克	Sb ₂ O ₃ (3N)	4克
Dy ₂ O ₃ (3N)	2.3克	Eu ₂ O ₃ (4N)	1.85克
		KCl (AR)	2克

烧制条件同实施例1

实施例4：

SrCO ₃ (AR)	147.62克	Al ₂ O ₃ (指定纯)	306克
H ₃ BO ₃ (AR)	17克	Sb ₂ O ₃ (3N)	4克
Eu ₂ O ₃ (4N)	1.85克	Dy ₂ O ₃ (3N)	2.3克
NaCl (AR)	2克		

烧制条件同实施例1

实施例 5 :

SrCO_3 (AR)	147.62克	Al_2O_3 (指定纯)	306克
H_3BO_3 (AR)	16克	Sb_2O_3 (3N)	4克
Eu_2O_3 (4N)	1.85克	Dy_2O_3 (3N)	2.3克
$\text{LiCl} \cdot \text{H}_2\text{O}$ (AR)	2克		

烧制条件同实施例 1

实施例 6 :

SrCO_3 (AR)	147.62克	Al_2O_3 (指定纯)	510克
H_3BO_3 (AR)	15克	Sb_2O_3 (3N)	4克
Eu_2O_3 (4N)	1.85克	Dy_2O_3 (3N)	2.3克
$\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (AR)	2克		

烧制条件同实施例 1