

稀土长余辉发光粉生产工艺的研究

黄世炎 周彩鑫 李桂英

摘 要：研究了原料纯度、恒温时间、还原剂加入量及降温方式对 SrAl_2O_4 Eu,Dy长余辉发光粉的余辉亮度及持续时间的影响.选用 Al_2O_3 (99%)和分析纯的 SrCO_3 作原料,采用活性碳还原、恒温3h、随炉自然降温的生产工艺,制得了发光亮度及余辉持续性能优良的长余辉发光粉产品,降低了成本,简化了生产工艺.

关键词：发光粉;合成法;条件

中图分类号：TQ132.3+3

文献标识码：A

Study on the process for producing rare earth metal long phosphorescent phosphor

HUANG Shiyan, ZHOU Caixin, LI Guiying

(Rare Earth Metallurgy Research Department under Guangzhou Research Institute of Non-Ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

Abstract: Effect of factors like raw material purity, constant temperature-keeping time, addition of reductant and temperature-lowering way on the phosphorescent brightness and lasting time of the RE phosphor has been studied. When Al_2O_3 (99%) and analytically pure SrCO_3 are used as raw material, under the condition of taking activated carbon as reductant, keeping constant temperature for 3 hours and naturally lowering the temperature, high-quality phosphor product can be produced. The cost is lowered and the process is simplified.

Key words: phosphor; synthesis method; conditions

Eu^{2+} 激活的碱土铝酸盐长余辉发光粉^[1,2]作为一种非放射性发光粉,与目前常用的硫化锌发光粉相比,具有性能稳定,余辉亮度高,发光衰减慢,在暗室内放置10h后仍能被肉眼清楚观察到的优点,并且无毒、无污染,生产过程中也不存在污染环境的问题,具有广泛的应用前景.目前,已成功地应用于夜光钟表、夜光涂料、夜光标识、仪器仪表表盘显示、夜间断电应急指示和低亮度照明等方面.但目前由于大多数生产厂家采用高纯度的原料及氢气还原工艺,导致成本较高,实际应用受到一定限制.也有些厂家采用碳还原工艺,其产品的性能不够理想,发光衰减较快,后期亮度低,同硫化

铕发光粉的使用效果差别不大,难以显出该种磷光体的长余辉特性.

本文在研究长余辉发光粉 $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Dy}$ 的基础上筛选出以较低纯度的原料,采用碳粉还原的生产工艺,制得发光亮度高及余辉持续时间长、性能优良的长余辉发光粉.这对推广发光粉的生产应用及深入研究发光粉的合成机理提供了新的试验依据.

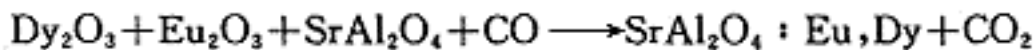
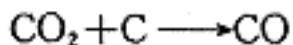
1 试验

1.1 原料

Al_2O_3 (99.9%, 99%); SrCO_3 (光谱纯、分析纯和化学纯); Eu_2O_3 (99.99%); Dy_2O_3 (99.9%); H_3BO_3 (分析纯); 活性碳(分析纯、化学纯和工业优级纯).

1.2 试验方法

将原料按一定比例混合,球磨8h,然后装入小刚玉坩埚加盖,并套入内有活性碳粉的较大刚玉坩埚内,加盖,放入高温箱式电阻炉中升温至1370℃,恒温1~5h,降温后,取出产物研磨,过筛,保证产品粒度小于0.087mm,制得 $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Dy}$ 长余辉发光粉.高温反应式为



1.3 性能测试

以SL-86LA型亮度计测定样品的相对亮度(参比为德国稀土长余辉发光粉样品),余辉亮度及发光光谱由复旦大学应用化学研究所测试(5000K 7W光源照射20min后测定,参比样品为国内某厂产品).

2 试验结果和讨论

2.1 原料纯度对产品性能的影响

以相同的配料比和合成条件,用不同纯度的 Al_2O_3 和 SrCO_3 制得发光粉,其发光性能测试数据如表1所示.从表1可见,氧化铝的纯度对产品的性能影响较小,而碳酸铕的纯度影响较大.可能是纯度低的碳酸铕含有较多的过渡金属、重金属离子,影响了 Eu^{2+} 的发光过程,特别是用化学纯的碳酸铕,其烧成物样品表面可明显观察到暗红色颗粒,内部明显有不发光的部分.而用不同纯度的氧化铝,其烧成物只是粒度略有差别,发光性能几乎一样.只有在碳酸铕纯度不同时才表现出较大差别,可能是氧化铝中的杂质同碳酸铕中的部分杂质发生协同作用,淬灭了部分 Eu^{2+} 的发光过程,烧成物的外观颜色也由黄绿色转变为暗黄色,而发射光谱并无变化.据此,生产中选用纯度低的氧化铝也可制得发光性能优良的产品,而氧化铝的成本只有原来的1/10.

表1 原料纯度对发光粉发光性能的影响

Table 1 Effect of the raw material purity on the luminous performance of phosphor

Al ₂ O ₃ /%	SrCO ₃ 纯度	相对亮度				
		发光初期	1min后	10min后	30min后	60min后
99.99	光谱纯	1.10	1.09	1.08	1.09	1.07
	分析纯	1.05	1.03	1.05	1.02	1.03
	化学纯	0.90	0.91	0.93	0.82	0.72
99	光谱纯	1.09	1.07	1.07	1.09	1.06
	分析纯	1.04	1.03	1.03	1.02	1.04
	化学纯	0.80	0.82	0.78	0.70	0.60
参比样品		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

2.2 装料量及恒温时间对发光性能的影响

在坩锅中装入不同量的原料，以不同的恒温时间制得的发光粉发光性能列于表2.

从表2可以看出，不同的装料量对恒温时间的要求不同，过长或过短都会影响发光粉的发光性能.恒温时间不够导致产品的合成不完全，烧成物呈淡绿色，松散，有少部分仍是白色，发光性能差，这可能与合成过程中碳酸锶的分解、CO生成、SrAl₂O₄的合成、Eu³⁺的还原及Dy³⁺的扩散均需要一定的时间有关.装料量大时显然需要较长的恒温时间，而过长的恒温时间又会导致过度烧结，合成产物收缩严重、硬结，难以破碎，内部余辉较弱，造成发光性能急剧下降。因此，不同的装料量选择适宜的恒温时间对实际生产尤其重要。

表 2 装料量及恒温时间对发光粉发光性能的影响

Table2 Effect of raw material mass and constant temperature-keeping time on the luminous performance ofphosphor

恒温时间 /h	装料量 /g	相对亮度				
		发光初期	1min后	10min后	30min后	60min后
1	50	1.05	1.04	1.03	1.03	1.04
	200	0.70	0.65	0.65	0.60	0.60
3	50	1.06	1.05	1.03	1.05	1.04
	200	1.05	1.04	1.03	1.03	1.04
5	50	0.80	0.82	0.78	0.76	0.75
	200	1.02	1.03	1.02	1.04	1.00
参比样品		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

2.3 还原条件对发光性能的影响

以不同纯度的活性碳及不同的加入比例制得的样品发光性能见表3.

由表3可知，活性碳的纯度对产品的性能影响较小，而加入量影响较大.虽然理论上活性碳粉的需要量不到原料总质量的5%(同碳酸铈分解生成的CO₂反应生成CO)，但是在升温过程中，由于坩埚内气体的膨胀会引起碳粉外逸，高温时氧气扩散进入坩埚造成活性碳氧化，以及降温时需要大量的活性碳表面以迅速还原扩散进坩埚的氧气，避免Eu²⁺的氧化.故在采用碳还原合成发光粉时需要大量的活性碳粉，才能制成性能良好的产品.生产中纯度较低的活性碳粉易造成坩埚的破损，坩埚盖的使用寿命也明显降低，故生产中应权衡经济效益选用适宜纯度的活性碳.

表3 活性碳的加入量对发光粉发光性能的影响

Table 3 Effect of the addition of activated carbon onthe luminous performance of phosphor

活性碳品 种	质量比 ¹⁾	相对亮度				
		发光初期	1min后	10min后	30min后	60min后
分析纯	1 5	1.05	1.04	1.05	1.04	1.05
	1 10	1.00	0.98	1.00	1.00	0.97
化学纯	1 5	1.04	1.04	1.02	1.03	1.04
	1 10	1.00	1.00	0.98	0.99	0.97
工业用优 级纯	1 5	1.01	1.00	0.99	0.98	0.99
	1 10	0.95	0.92	0.93	0.94	0.94
参比样品		1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

1)质量比是指坩埚中活性碳粉同合成发光粉的其它原料的质量比

2.4 降温条件的影响

以不同的降温条件制得样品的发光性能测试结果见表4.其中降温条件a，b，c，d分别为：(a)随炉自然降温；(b)随炉自然降温约3h，炉温降至900 时取出，空气冷却；(c)随炉自然降温约3h，炉温降至900 时取出，置于抽真空至1.0 × 10³Pa的真空烘箱中，自然冷却；(d)在1300 时直接从炉中取出，空气冷却.从表4可见，降温方式对发光粉产品的性能影响较小，只是在急冷的条件下，可能由于降温时形成较多的晶格缺陷从而使余辉亮度及持续性略有提高，但生产上难以实施.在保证活性碳加入量充分及坩埚的气密性良好的前提下，随炉自然降温工艺具有操作简单、产品性能也能达到要求的优点，只是设备的利用率较低.

表 4 降温条件对发光粉发光性能的影响

Table 4 Effect oftemperature-lowering condition on the luminous property of p hosphor

	相对亮度
--	------

降温条件	发光初期	1min后	10min后	30min后	60min后
a	1.02	1.04	1.03	1.04	1.03
b	1.04	1.05	1.04	1.03	1.03
c	1.03	1.06	1.04	1.04	1.03
d	1.06	1.05	1.07	1.06	1.05
参比样品	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00

3 优化工艺制得发光粉的发光性能

我们选用纯度99%的 Al_2O_3 和分析纯 SrCO_3 作原料，采用工业级活性碳粉还原，加温至1300℃，恒温3h，随炉自然降温的生产工艺，生产的发光粉产品的发光性能如图1、图2所示。

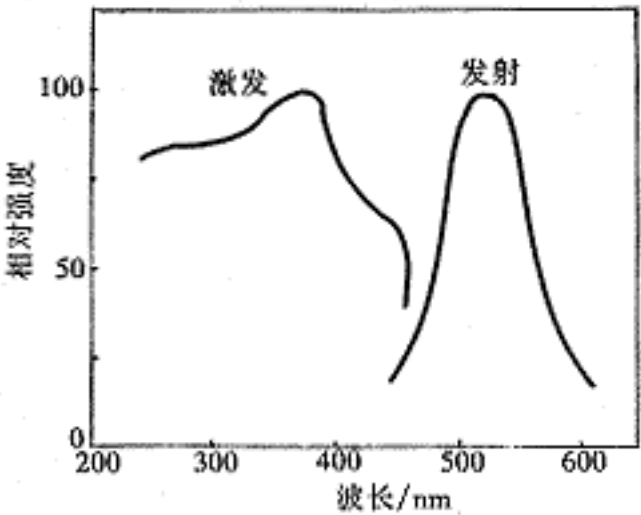


图 1 发光粉的激发、发射光谱
Fig.1 Excitation and emission spectrum of the phosphor

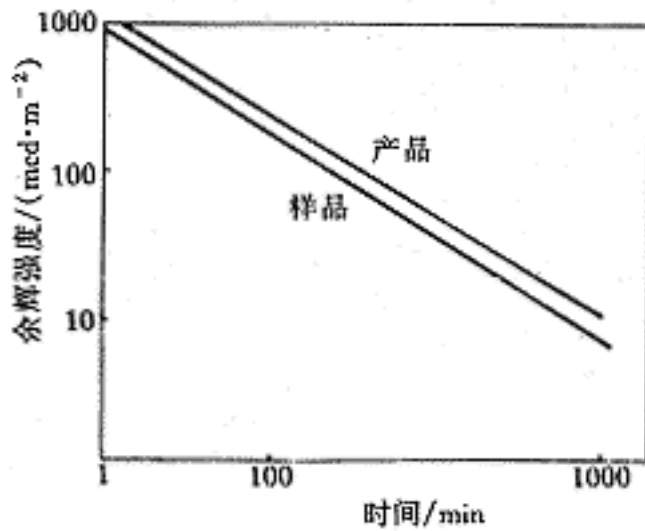


图2 发光粉的发光性能

Fig.2 Luminous performance of the phosphor

测得产品的发光峰为520nm；色坐标 $x=0.2648$ ， $y=0.5906$ ；相关色温 $T_c=6461K$ 。产品的发光强度和持续时间超过样品的水平，所用材料成本低，工艺和设备简单，总生产成本低于同类产品，该工艺可在生产上推广应用。

4 结论

原料纯度、恒温时间、还原及降温条件等因素对长余辉发光粉发光性能均有影响，其中原料纯度和还原条件的影响较大。通过试验，我们采用含量99%的 Al_2O_3 和分析纯 $SrCO_3$ 作原料，采用工业级活性碳粉还原，加温至1300℃，恒温3h，随炉自然降温的生产工艺，制得了发光性能优良、成本低的发光粉产品，取得了良好的经济效益和社会效益。

作者简介：黄世炎(1968-)，男，湖北武汉市人，大学本科，工程师。

作者单位：广州有色金属研究院稀土研究室，广东 广州 510651

参考文献：

- [1] 唐明道，李长宽，高志武.发光学报，1995，16(1)：51～56.
- [2] 宋庆梅，陈暨耀，吴中亚.复旦大学学报，1995，34(1)：103～106.

收稿日期：1999-01-28