

文章编号: 1003-7837(2002)02-0095-04

稀土蓝绿色长余辉发光粉的研制

周彩鑫, 黄世炎

(广州有色金属研究院稀土研究室, 广东 广州 510651)

摘要: 对制备长余辉发光粉的主要影响因素进行了研究, 在 Al_2O_3 与 SrCO_3 的摩尔比为 1.75 : 1, 激活剂 Eu^{2+} 和助熔剂 H_3BO_3 的质量分数分别为 1% 和 7%, 合成温度 1400°C 的条件下, 研制出发射光谱波长为 490 nm, 余辉亮度高, 持续时间达 10 h 以上的蓝绿色长余辉发光粉。

关键词: 蓝绿色; 发光粉; 合成; 余辉

中图分类号: TQ132.3⁺3 **文献标识码:** A

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, 具有性能稳定, 余辉亮度高, 发光衰减慢, 在暗室内放置 10 h 后仍能用肉眼清楚观察到的优点, 已广泛地应用于夜光标识、夜光涂料和仪表盘显示等。目前, 大多数厂家生产的发光粉为发射光谱波长 520 nm 的黄绿色发光粉, 而发射光谱波长为 490 nm 的蓝绿色长余辉发光粉仍处于实验室试制阶段。

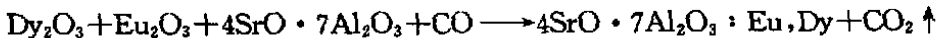
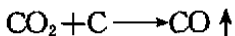
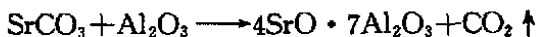
1 试验

1.1 原料

Al_2O_3 (99.9%); SrCO_3 (分析纯); Eu_2O_3 (99.99%); Dy_2O_3 (99.9%); 助熔剂 H_3BO_3 (分析纯); 活性碳(分析纯)。

1.2 试验方法

将原料按一定比例混合, 球磨 8 h, 然后装入小刚玉坩埚加盖, 并放入内有活性碳粉的较大刚玉坩埚内, 加盖, 再放入高温箱式电阻炉升温至指定温度, 并恒温 3 h。降温后取出产物研磨过筛, 保证产品粒度小于 0.087 mm, 制得 $4\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Eu, Dy}$ 长余辉发光粉。高温反应为



1.3 性能测试

以 SL-86LA 型亮度计测定样品的相对亮度(参比为国外稀土长余辉发光粉样品); 余辉发射光谱由复旦大学应用化学研究所测试。

收稿日期: 2002-03-19

作者简介: 周彩鑫 (1972-), 男, 广东梅州人, 学士。

2 试验结果和讨论

2.1 物料配比的影响

在相同的合成条件、激活剂及助熔剂浓度下,主体原料 Al_2O_3 与 SrCO_3 以不同的配比,制得的发光粉性能如表 1 所列. 由表 1 可知,当 Al_2O_3 与 SrCO_3 的摩尔比为 1 : 1 时,所得到的发光粉的发射光谱波长为 520 nm. 在试验所设定的 Al_2O_3 与 SrCO_3 的摩尔比 1.2 : 1 至 2.0 : 1 范围内均可得到余辉发射光谱波长为 490 nm 的蓝绿色发光粉,但发光性能存在差异. 当 Al_2O_3 与 SrCO_3 的摩尔比为 1.75 : 1 时,发光粉性能最好. 这是由于合成了具有独特化学结构的化合物 $4\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Eu, Dy}$. 当摩尔比偏离 1.75 : 1 时,合成的化合物的结构偏离 $4\text{SrO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Eu, Dy}$ 化合物的化学结构,其性能变差.

表 1 Al_2O_3 与 SrCO_3 的摩尔比对发光粉性能的影响

Table 1 Effect of the mole ratios of Al_2O_3 to SrCO_3 on the luminous performance of a phosphor

| 摩尔比 $n(\text{Al}_2\text{O}_3) : n(\text{SrCO}_3)$ | 发射光谱波长 /nm | 相对亮度/min | | | | |
|--|---------------|----------|------|------|------|------|
| | | 0 | 1 | 10 | 30 | 60 |
| 1 : 1 | 520 | 1.20 | 1.17 | 1.14 | 1.10 | 1.00 |
| 1.25 : 1 | 490 | 0.80 | 0.75 | 0.67 | 0.65 | 0.50 |
| 1.50 : 1 | 490 | 0.98 | 0.95 | 0.93 | 0.90 | 0.89 |
| 1.75 : 1 | 490 | 1.10 | 1.07 | 1.05 | 1.05 | 1.04 |
| 2 : 1 | 490 | 0.95 | 0.93 | 0.90 | 0.88 | 0.85 |
| 参比样品 | 490 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |

2.2 激活剂含量的影响

在激活剂 Eu^{2+} 含量不同,而其他条件相同的条件下,制得的发光粉的发光性能如表 2 所列. 由表 2 可知,激活剂 Eu^{2+} 质量分数为 0.40%~1.4% 时,所制得的发光粉发射光谱波长均为 490 nm,但余辉亮度及持续时间有差异. 当激活剂 Eu^{2+} 含量较低时,随 Eu^{2+} 含量的增大,发光粉中发光中心增多,发光性能明显提高. 当 Eu^{2+} 含量达到一定程度,继续增大 Eu^{2+} 含量时,发光粉的性能反而变差,可能是过多的发光中心而没有足够的离子陷阱存储电子或过多的 Eu^{2+} 引起部分发光中心猝灭所致. 当激活剂 Eu^{2+} 的质量分数为 1% 时,所制得的发光粉发光性能最佳.

表 2 激活剂 Eu^{2+} 含量对发光粉性能的影响

Table 2 Effect of the activating agent Eu^{2+} content on the luminous performance of a phosphor

| $w(\text{Eu}^{2+})$ /% | 发射光谱波长 /nm | 相对亮度/min | | | | |
|---------------------------|---------------|----------|------|------|------|------|
| | | 0 | 1 | 10 | 30 | 60 |
| 0.40 | 490 | 0.50 | 0.47 | 0.45 | 0.41 | 0.41 |
| 0.60 | 490 | 0.71 | 0.70 | 0.68 | 0.65 | 0.64 |
| 0.80 | 490 | 0.89 | 0.88 | 0.87 | 0.85 | 0.84 |
| 1.0 | 490 | 1.13 | 1.13 | 1.14 | 1.15 | 1.17 |
| 1.2 | 490 | 1.07 | 0.98 | 0.95 | 0.94 | 0.97 |
| 1.4 | 490 | 0.86 | 0.86 | 0.83 | 0.81 | 0.81 |
| 参比样品 | 490 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |

2.3 助熔剂含量的影响

在助熔剂 H_3BO_3 含量不同,而其他条件相同的条件下,所制得的发光粉性能如表3所列。由表3可知,当助熔剂含量较低时,助熔剂促进发光粉合成的作用不明显,制得的发光粉的发光性能较差。随着助熔剂含量的增加,助熔剂促进发光粉合成的作用明显加强,制得的发光粉发光性能明显变好。但是,在增加助熔剂的同时,进入发光粉晶格的助熔剂的含量也相应增大,当助熔剂含量增大到一定程度时,就会改变发光粉的化学结构,而影响发光粉的发光性能。因此,当助熔剂含量达到一定程度时再继续增加,发光粉的性能反而变差。助熔剂质量分数为7%时,发光粉合成完全,发光性能最好。

表3 助熔剂含量对发光粉性能的影响

Table 3 Effect of the flux content on the luminous performance of a phosphor

| 助熔剂质量 分数 $w/\%$ | 发射光谱波长 /nm | 相对亮度/min | | | | |
|--------------------|---------------|----------|------|------|------|------|
| | | 0 | 1 | 10 | 30 | 60 |
| 3.00 | 490 | 0.50 | 0.31 | 0.22 | 0.15 | 0.10 |
| 5.00 | 490 | 0.75 | 0.72 | 0.68 | 0.65 | 0.60 |
| 7.00 | 490 | 1.11 | 1.11 | 1.11 | 1.07 | 1.05 |
| 10.00 | 490 | 0.89 | 0.88 | 0.88 | 0.85 | 0.84 |
| 参比样品 | 490 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |

2.4 合成温度的影响

坩埚中装入相同的原料,在不同的温度下合成,制得的发光粉的发光性能如表4所列。由表4可知,不同温度下合成的发光粉,其发光性能不同。温度较低时发光粉合成不完全,烧成物松散呈淡绿色,有少部分仍是白色,其发光性能差。当温度过高时,烧成物过度烧结,合成产物收缩严重,硬结,内部不易被还原,余辉很弱。温度在1400℃时,制得的发光粉性能最佳。

表4 合成温度对发光粉性能的影响

Table 4 Effect of the synthetic temperature on the luminous performance of a phosphor

| 温度 $t/^\circ\text{C}$ | 发射光谱波长 /nm | 相对亮度/min | | | | |
|--------------------------|---------------|----------|------|------|------|------|
| | | 0 | 1 | 10 | 30 | 60 |
| 1250 | 490 | 0.50 | 0.48 | 0.45 | 0.41 | 0.40 |
| 1300 | 490 | 0.32 | 0.32 | 0.54 | 0.47 | 0.45 |
| 1350 | 490 | 0.87 | 0.87 | 0.85 | 0.87 | 0.84 |
| 1400 | 490 | 1.07 | 1.10 | 1.12 | 1.11 | 1.12 |
| 1450 | 490 | 0.95 | 0.94 | 0.97 | 0.98 | 0.93 |
| 参比样品 | 490 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |

2.5 发光粉产品的发光性能

研制蓝绿色长余辉发光粉的最佳条件为: Al_2O_3 与 $SrCO_3$ 的摩尔比 1.75 : 1, 激活剂 Eu^{2+} 质量分数 1%, 助熔剂质量分数 7%, 合成温度 1400℃。在此条件下,研制的发光粉的发光性能如表5所列。由表5可知,所制备的发光粉的发光性能超过了参比样品。

表5 发光粉的发光性能
Table 5 Luminous performance of the phosphor

| 发光粉 | 发射光谱波长 /nm | 相对亮度/h | | | | | |
|------|---------------|--------|------|------|------|------|------|
| | | 0 | 1 | 3 | 5 | 7 | 10 |
| 研制产品 | 490 | 1.34 | 1.37 | 1.35 | 1.38 | 1.40 | 1.40 |
| 参比样品 | 490 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 | 1.00 |

3 结 论

主体原料 Al_2O_3 与 SrCO_3 的配比, 激活剂 Eu^{2+} 及助熔剂的用量和合成温度对发光粉的性能影响较大. 在 Al_2O_3 与 SrCO_3 的摩尔比为 1.75 : 1, 激活剂 Eu^{2+} 和助熔剂的质量分数分别为 1% 和 7%, 合成温度为 1400℃ 的条件下, 合成的长余辉蓝绿色发光粉, 其发射光谱波长为 490 nm, 余辉亮度高, 持续时间 10 h 以上.

参考文献:

- [1] 唐明道, 李长宽, 高志武. $\text{SrAl}_2\text{O}_4 : \text{Eu}^{2+}$ 的长余辉发光特性的研究[J]. 发光学报, 1995, 16(1): 51-56.
- [2] 宋庆梅, 陈登耀, 吴中亚. 掺镁的铝酸锶铕磷光体的发光特性[J]. 复旦大学学报, 1995, 34(1): 103-106.

Development on the blue-green long afterglow phosphor doped RE

ZHOU Cai-xin, HUANG Shi-yan

(Research Department of RE metallurgy under Guangzhou Research Institute of Non-ferrous Metals, Guangzhou 510651, China)

Abstract: In this paper, the main factors on preparing long afterglow phosphor has been studied. When the mole ratio of Al_2O_3 to SrCO_3 is 1.75 : 1, Eu^{2+} and H_3BO_3 content are 1% and 7% respectively, and the synthetic temperature is 1400℃, the blue-green long afterglow phosphor can be prepared, whose emission spectrum wavelength is 490 nm, and whose afterglow brightness is high and whose duration is over 10 hours.

Key words: blue-green; phosphor; synthesis; afterglow