

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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{SrCO}_3$  的摩尔比为 1.75 : 1, 激活剂  $\text{Eu}^{2+}$  和助熔剂  $\text{H}_3\text{BO}_3$  的质量分数分别为 1% 和 7%, 合成温度  $1400^\circ\text{C}$  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<sup>+</sup>3      **文献标识码:** A

$\text{Eu}^{2+}$  激活的碱土铝酸盐长余辉发光粉<sup>[1,2]</sup>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。

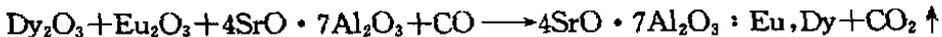
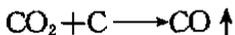
## 1 试验

### 1.1 原料

$\text{Al}_2\text{O}_3$  (99.9%);  $\text{SrCO}_3$  (分析纯);  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  (99.99%);  $\text{Dy}_2\text{O}_3$  (99.9%); 助熔剂  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{SrCO}_3$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{SrCO}_3$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{SrCO}_3$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{SrCO}_3$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{SrCO}_3$  的摩尔比对发光粉性能的影响

Table 1 Effect of the mole ratios of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  to  $\text{SrCO}_3$  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  $\text{Eu}^{2+}$  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  $\text{Eu}^{2+}$  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  $\text{Eu}^{2+}$  含量较低时,随  $\text{Eu}^{2+}$  含量的增大,发光粉中发光中心增多,发光性能明显提高. 当  $\text{Eu}^{2+}$  含量达到一定程度,继续增大  $\text{Eu}^{2+}$  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  $\text{Eu}^{2+}$  引起部分发光中心猝灭所致. 当激活剂  $\text{Eu}^{2+}$  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  $\text{Eu}^{2+}$  含量对发光粉性能的影响

Table 2 Effect of the activating agent  $\text{Eu}^{2+}$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{SrCO}_3$  的配比, 激活剂  $\text{Eu}^{2+}$  及助熔剂的用量和合成温度对发光粉的性能影响较大. 在  $\text{Al}_2\text{O}_3$  与  $\text{SrCO}_3$  的摩尔比为 1.75 : 1, 激活剂  $\text{Eu}^{2+}$  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  $\text{Al}_2\text{O}_3$  to  $\text{SrCO}_3$  is 1.75 : 1,  $\text{Eu}^{2+}$  and  $\text{H}_3\text{BO}_3$  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