

13  
67-70

# 燃烧法快速合成长余辉材料

T133P

陈仲林

万体智 张玉奇 严德忠

(重庆建筑大学建筑城规学院 400045)

(重庆建筑大学测试中心 400045)

**摘要** 利用燃烧法在较低温度下快速合成了长余辉材料,它与通常采用的高温固相反应合成法相比,具有反应时间短、制得的产物疏松、硬度小、粒度小等优点。

**关键词** 长余辉材料, 燃烧法, 高温固相法 *荧光材料*  
**中图分类号** TU113

长余辉材料是研究得最早的发光材料。发光材料是由作为该材料的主体化合物(基质)和特定的少量杂质离子(激活剂)等组成。激活剂是发光中心,当它受到外界能量的激发而产生发光。二价铕离子( $\text{Eu}^{2+}$ )激活的铝酸盐系列磷光体,是一种很有前途的发光材料。当它受到蓝色光、紫色光和近紫外光的激发时,因 $\text{Eu}^{2+}$ 的发光是 $4f^65d \rightarrow 4f^7(^8S_{7/2})$ 宽带允许的跃迁,而5d电子处于没有屏蔽的外层裸露状态,受晶场的影响较大,所以其发光特性不但与其化学组成有关,而且还与制备方法等有关。据研究表明,整个制备过程是获得发光性能良好的长余辉材料关键。它通常是采用高温固相合成的:该法要求把高纯度原料按一定的摩尔比称量,然后磨细且混匀,再在还原气氛中经 $1300^\circ\text{C}$ 左右温度焙烧 $2\sim 3$ 小时左右,最后还必需进行粉碎球磨阶段,才能制成粉状长余辉材料。由于经高温固相合成法制成的磷光体晶粒是逐渐生长而成的,所以粒子较粗,经球磨后晶形遭受到破坏,使发光亮度大幅度下降。据作者们实测表明,发光亮度会降低到四分之一左右。

如何提高长余辉材料的发光强度和延长余辉时间,一直是研究磷光体发光材料的焦点。我们已成功地采用燃烧法<sup>[1]</sup>合成了长余辉材料。在马弗炉中,炉温为 $500^\circ\text{C} \sim 700^\circ\text{C}$ 时快速( $3\text{ min} \sim 5\text{ min}$ )合成了铝酸镧铕铈磷光体,这种一次就烧成的长余辉材料不结团,容易粉碎,且发光亮度几乎不下降。“不球磨荧光粉”<sup>[2]</sup>的工艺也一直是照明行业追求的目标之一,因为这是提高灯用荧光粉初始亮度的工艺关键。

燃烧法合成的铝酸镧铕铈磷光体是一种白色泡沫状产物,而用高温固相法合成的这种磷光体的物体色呈现出浅黄色的、硬度一般处于 $6\sim 7$ 之间的块状产物;但它们在光激发后,发射光谱峰值均为 $520\text{ nm}$ 左右的带状光谱,即光源色均为绿色光,两者的发光亮度也差别不太显著。

用燃烧法合成长余辉材料具有省时和节能的优点,这是一种很有应用前途的新颖的制备发光材料的方法。

## 1 样品制备

取“荧光级”的 $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 和 $\text{Dy}_2\text{O}_3$ ,“分析纯级” $\text{SrCO}_3$ 和 $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,按化学计量方法配成

收稿日期:1996-05-13

陈仲林,男,1944年生,教授

硝酸盐溶液并混合,加入  $H_2BO_3$  和尿素,全部物质溶解后,直接移入已预先加热到  $500\text{ }^\circ\text{C}$  ~  $700\text{ }^\circ\text{C}$  的马弗炉中,并在特定温度下维持几分钟(当溶液浓度低时,加热时间稍长,达 5min 以上),此时可观察到作为氧化剂的  $NO_3^-$  和作为还原剂的尿素发生剧烈的放热氧化-还原反应,逸出大量气体,进而燃烧,并可观察到火焰呈现出黄偏红色光;而燃烧可在几十秒钟内完成,即可获得白色泡沫状长余辉材料。该材料经天然光或人工光照射后,再把它移到低于照射亮度的地方时,即可观察到它发出的绿色光。当激发达到饱和时,该材料发出较强的绿色光,并能维持较长时间。

## 2 硼对磷光体的发光强度影响

由于铝酸锶销镉这种以碱土金属为基质的磷光体合成温度较高,所以,为了使合成反应容易进行和促进产物的晶化过程,在反应物中加了  $H_2BO_3$ ,硼酸在  $300\text{ }^\circ\text{C}$  时生成硼酸酐( $B_2O_3$ )。为了便于比较,配制了 7 个  $B_2O_3$  含量不同的试样,这 7 个样品的  $B_2O_3$  摩尔分数分别为 0.00、0.05、0.10、0.15、0.20、0.30、0.50,并用燃烧法在相同的条件下合成长余辉材料。结果是不加硼酸的这一个样品没有观察到磷光;而当  $B_2O_3$  摩尔分数为 0.05 时样品的发光强度最大;然后是随着  $B_2O_3$  的摩尔分数增加,样品的发光强度却逐渐下降。

总之,在由燃烧法合成磷光体时加入一定量的硼酸是有利的,可以促进产物的晶体生长,使所获得的产物在光激发后,在较暗环境条件下发射出较强的绿色光。在我们试验条件下,当  $B_2O_3$  的摩尔分数为 0.05 时比较适宜。

## 3 炉温对磷光体的发光强度影响

为了试验马弗炉炉温对磷光体的发光强度影响,就采用同一个配方,在炉温为  $500\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $700\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $750\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $800\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $850\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $900\text{ }^\circ\text{C}$  时分别对 9 个试样进行燃烧法合成。所得的样品在同样的照射条件下,比较它们的发光亮度大小,结果表明:当炉温为  $500\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $550\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $650\text{ }^\circ\text{C}$ 、 $700\text{ }^\circ\text{C}$  时,样品的发光强度为较大;其中炉温为  $600\text{ }^\circ\text{C}$  时样品的发光强度为最大。

从实验结果中,还可以得出,随着炉温的逐渐升高,在被试验的炉温范围内(小于  $900\text{ }^\circ\text{C}$ ),由燃烧法获得的白色泡沫状产物的硬度越来越大;当炉温大于  $600\text{ }^\circ\text{C}$  时,由燃烧法所得的产物发光强度却越来越小。因此,对于上述配方而言,在炉温为  $600\text{ }^\circ\text{C}$  条件下燃烧,所获得的白色泡沫状产物不但疏松,而且余辉亮度较大,余辉时间也较长。

## 4 尿素含量对磷光体的发光体强度影响

为了试验作为还原剂尿素含量对磷光体的发光强度影响,在同一个配方的 6 个试样中,分别加入不同尿素含量,与试样中硝酸盐相比,尿素的重量比分别为:0.5、1.0、2.0、2.5、3.0、4.0。然后,在炉温为  $600\text{ }^\circ\text{C}$  和  $B_2O_3$  的摩尔分数为 0.05 的条件下,由燃烧法合成长余辉材料。

实验结果是尿素的重量比为 2.0 时样品的发光强度为最大，而当尿素含量较多或较少时均对磷光体的发光强度不利。尤其是当尿素的重量比大于 2.5 时，(在燃烧时)器皿中的泡鼓得太大，所获得产物的发光强度下降；而且尿素含量越多，所制得的产物发光强度越来越小，甚至观察不到光激发后的发光现象。

因此，在我们的实验条件下，尿素对硝酸盐的重量比为 2.0 时所获得的磷光体发光强度为最大。

### 5 磷光体的发射光谱和激发光谱

当  $B_2O_3$  的摩尔分数为 0.05、尿素对硝酸盐的重量比为 2、马弗炉的炉温为 600 °C 时，由燃烧法合成的铝酸锶铈磷光体样品，用 SPF - 500C 荧光分光光度计测量的发射光谱如图 1 所示。测量时的激发波长为 340 nm。从图 1 中可以看出，铝酸锶铈磷光体的发射光谱为一宽带谱，其最大发射光谱波长为 517 nm，半宽度为 80 nm。这与用高温固相法合成的同一配方长余辉发光材料的发射光谱大致相同，它们均是典型的  $Eu^{2+}$  的 5d - 4f 跃迁所引起的发光，也就是二价铈离子这个发光中心受到光照后激发而产生的发光。

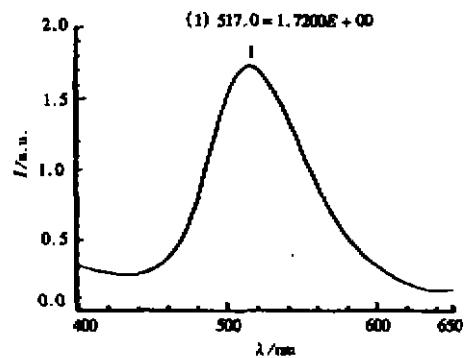


图 1 发射光谱

所研制的铝酸锶铈磷光体的激发光谱如图 2。该图是由监测波长为 520 nm 获得的。从图 2 可以看出，最大激发波长为 322 nm，其次是 345 nm；可见光对这种磷光体的激发作用不大。而采用高温固相法合成的同一配方铝酸锶铈磷光体的激发光谱如图 3 所示。从图 3 中

看出最大激发波长是 345 nm，其次是 321 nm 和 388 nm 两个波长。图 2 和图 3 相比，由燃烧法合成的磷光体激发波长中少了次次峰值波长——紫色光——388 nm。由不同方法合成的产物呈现出物体色也是有明显差别，由燃烧法合成的产物是浅黄色的。因此，合成方法对长余辉材料的光学性能具有很大的影响，所以一定要寻找适宜的长余辉材料的制备工艺，研制出光学性能优良的长余辉材料。

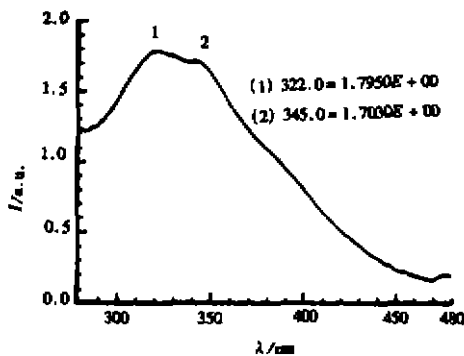


图 2 激发光谱

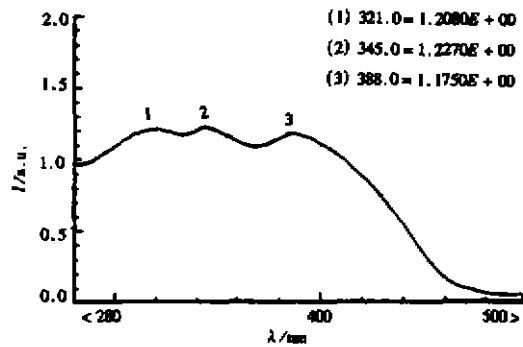


图 3 激发光谱

## 6 小 结

燃烧法合成长余辉材料的最大优点是快速和节能。但在燃烧过程中还伴有氨等气体逸出,氨等气体会对环境产生污染,应加以改进;此外,长余辉材料的发光亮度还比高温固相法的产物小一些。

制备过程是获得良好发光材料的关键<sup>[3]</sup>。激活剂、助熔剂、添加剂的纯度和配比对长余辉材料的发光性能均会产生很大影响。

燃烧法是一种很有应用前途的制备发光材料的新方法。

### 参 考 文 献

- 1 Kingshey J. J., Suresh K., Patial K. C. Combustion synthesis of fineparticle metal aluminates. *J. Mater Sci.*, 1990, 25: 1305 - 1312
- 2 张冠敏. 不球磨红粉试验报告. 电光源, 1990, (5)
- 3 化工百科全书(第 4 卷). 北京: 化学工业出版社, 1993

## The Rapid Synthesis of Long-Persistence Phosphors by Combustion

*Chen Zhonglin*

(Faculty of Architecture and Urban Planning, Chongqing Jianzhu University, 400045)

*Wan Tizhi    Zhang Yuqi    Yan Dezhong*

(Analytical and Testing Centre, Chongqing Jianzhu University, 400045)

**Abstract** The authors have fabricated long persistence phosphors rapidly by combustion method at a comparatively lower temperature range. This process goes quickly and the loose resultants with small hardness and tiny particles have been obtained, which is important for the phosphor's utilization.

**Key Words** long-persistence phosphors, combustion method, high temperature firing method