



## (12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 103923653 B

(45) 授权公告日 2015. 12. 30

(21) 申请号 201410183904. 2

CN 101717635 A, 2010. 06. 02, 全文.

(22) 申请日 2014. 05. 05

武雅乔. 摻杂对红色长余辉发光材料

(73) 专利权人 青岛大学

Ca<sub>0.8</sub>Zn<sub>0.2</sub>TiO<sub>3</sub>:Pr<sup>3+</sup> 发光性能的影响. 《中国优秀硕士学位论文全文数据库信息科技辑》. 2011, (第 8 期), 第 1-57 页.地址 266071 山东省青岛市崂山区香港东路  
7 号

审查员 柴伟

(72) 发明人 张君诚 韩文鹏 龙云泽 孟超  
张国首 沙友正 曹敏 邵阳  
辛星

(51) Int. Cl.

C09K 11/67(2006. 01)

## (56) 对比文件

US 5839718 A, 1998. 11. 24, 全文.

WO 00/11106 A1, 2000. 03. 02, 全文.

CN 101343180 A, 2009. 01. 14, 全文.

CN 103468258 A, 2013. 12. 25, 全文.

权利要求书1页 说明书9页 附图3页

## (54) 发明名称

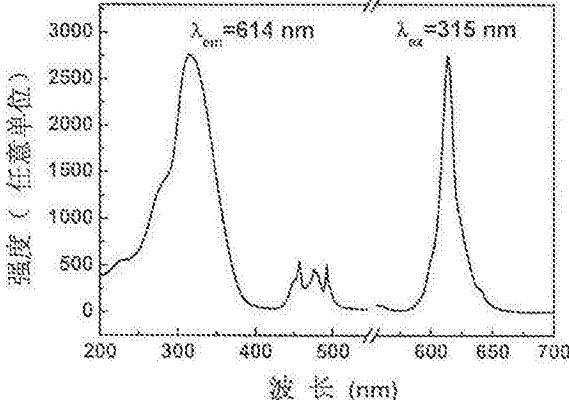
一种红色长余辉发光材料及其制备方法

## (57) 摘要

本发明涉及一种红色长余辉发光材料及其制备方法, 其化学表达式为  $(\text{Ca}_{1-x-y-a-b} \text{Sr}_x \text{Ba}_y)_2 \text{Nb}_2 \text{O}_7 : \text{Pr}_a, R_b, 0 \leq x \leq 0.2, 0 \leq y \leq 0.1, 0 < a \leq 0.03, 0 \leq b \leq 0.03, 0 \leq \delta \leq 0.1$ , 其中, R 表示稀土元素, 选自 La、Nd、Sm、Eu、Gd、Yb 和 Lu 中的一种或多种。材料采用高温固相法在空气中合成。经紫外光或日光激发后, 材料具有明显的红色长余辉特性, 发射峰位于 614nm 处, 暗处下肉眼可观测最长余辉时间超过 30 分钟。本发明的优点在于:(1) 制备方法简单、易操作, 可用于大规模生产, 且不需要还原气氛;(2) 材料物理化学性质稳定、亮度高、单色性好、余辉时间长;(3) 材料基质元素 Ca、Sr、Ba、Nb、O 均为地球上的富含元素, 仅采用少量的稀土元素, 材料生产和使用中无人身危害及环境污染, 属于环境友好型材料。

B

CN 103923653 B



CN

1. 一种红色长余辉发光材料, 其化学表达式为  $(\text{Ca}_{1-x-y-a-b-\delta}\text{Sr}_x\text{Ba}_y)_2\text{Nb}_2\text{O}_7:\text{Pr}_a, \text{R}_b$ ,  $0 \leq x \leq 0.2$ ,  $0 \leq y \leq 0.1$ ,  $0 < a \leq 0.03$ ,  $0 \leq b \leq 0.03$ ,  $0 \leq \delta \leq 0.1$ , 其中, R 表示稀土元素, 选自 La、Nd、Sm、Eu、Gd、Yb 和 Lu 中的一种或多种。

2. 如权利要求 1 所述的红色长余辉发光材料, 其特征在于, 所述的 x 的取值范围为  $0 \leq x \leq 0.1$ 。

3. 如权利要求 1 所述的红色长余辉发光材料, 其特征在于, 所述的 y 的取值范围为  $0 \leq y \leq 0.05$ 。

4. 如权利要求 1 所述的红色长余辉发光材料, 其特征在于, 所述的 a 的取值范围为  $0.001 \leq a \leq 0.02$ 。

5. 如权利要求 1 所述的红色长余辉发光材料, 其特征在于, 所述的 b 的取值范围为  $0 \leq b \leq 0.02$ 。

6. 如权利要求 1 所述的红色长余辉发光材料, 其特征在于, 所述的  $\delta$  的取值范围为  $0 \leq \delta \leq 0.08$ 。

7. 如权利要求 1–6 任一所述的红色长余辉发光材料的制备方法, 包括以下步骤:

a) 按元素化学计量比称取含元素 Ca、Sr、Ba、Pr、Nb 和 R 的化合物原料, 加入去离子水或无水乙醇研磨、混合均匀, 于  $50 \sim 100^\circ\text{C}$  烘箱中烘干得到混合粉料;

b) 将步骤 a) 所得的混合粉料在空气中于  $800 \sim 1000^\circ\text{C}$  下预烧, 预烧保温时间为 1 ~ 4 小时;

c) 将冷却后的预烧产物研磨混匀后, 在空气中于  $1200 \sim 1400^\circ\text{C}$  下煅烧, 煅烧保温时间为 2 ~ 5 小时;

d) 将步骤 c) 得到的煅烧产物冷却后研磨成粉即得到红色长余辉发光材料。

8. 如权利要求 7 所述的制备方法, 其特征在于, 步骤 a) 中, 所述的含元素 Ca、Sr、Ba、Pr、Nb 和 R 的化合物原料选自 Ca、Sr、Ba、Pr、Nb 和 R 的氧化物、氢氧化物、碳酸盐、硝酸盐、草酸盐、醋酸盐。

9. 如权利要求 7 所述的制备方法, 其特征在于, 步骤 a) 中, 所述研磨时, 去离子水或无水乙醇与原料混合物的质量比为 1 : 1 ~ 3 : 1, 研磨时间为 1 ~ 10 小时。

## 一种红色长余辉发光材料及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种长余辉发光材料及其制备方法,具体涉及一种经紫外光或日光激发可发出红色光、具有高单色性和高亮度的长余辉发光材料及其制备方法,属于发光材料技术领域。

### 背景技术

[0002] 长余辉发光材料是一类光致储能材料,可以吸收并储存外界光照能量,在暗处对外发出可见光,具有安全、无污染、节能、可循环使用等优点,广泛应用于应急指示、弱光照明、建筑装饰、工艺美术、信息存储、高能射线探测等领域,其相关研究也逐渐引起人们的重视。现有可见光区的长余辉发光材料主要分为蓝色、黄绿色和红色长余辉发光材料,其中蓝色和黄绿色长余辉发光材料以稀土元素掺杂的铝酸盐和硅酸盐材料为主,其发光亮度和余辉时间等发光性能已达到实际应用的需要,并已实现工业化生产。然而,红色长余辉材料的研发进展相对缓慢,在发光亮度和余辉时间等性能指标上均与蓝色和黄绿色长余辉材料存在较大差距。

[0003] 目前,红色长余辉材料主要包括稀土激活的碱土金属硫化物、硫氧化物、碱土金属钛酸盐体系和磷酸盐体系。碱土金属硫化物和硫氧化物红色长余辉材料的亮度和余辉时间较好,如  $\text{CaS} : \text{Eu}^{2+}$ ,  $\text{Tm}^{3+}$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{La}_2\text{O}_2\text{S} : \text{Eu}^{3+}$  等,但这两种体系均采用硫磺作原料,且基质不稳定易分解,在生产和使用过程中对人体和环境有很大危害。碱土钛酸盐体系红色长余辉材料虽无污染,但其发光亮度低,余辉时间短。磷酸盐体系红色长余辉材料成本低廉,但制备大多需要还原气氛保护,工艺复杂。此外,部分红色长余辉材料采用铬、镉、锰等重金属元素作为激活剂,亦会造成环境污染。因此,寻找和合成性质稳定、余辉性能优良、制备过程简单、成本低廉、环境友好的红色长余辉材料一直是研究的热点。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的是为了解决现有技术中的不足,提供一种经紫外光或日光激发可发出红色光,并具有高单色性和高亮度的长余辉发光材料。

[0005] 本发明的另一目的在于提供上述红色长余辉发光材料的制备方法。

[0006] 为实现上述目的,本发明所采用的技术方案是:

[0007] 一种红色长余辉发光材料,其化学表达式为  $(\text{Ca}_{1-x-y-a-b-\delta}\text{Sr}_x\text{Ba}_y)_2\text{Nb}_2\text{O}_7:\text{Pr}_a, \text{R}_b$ ,  $0 \leq x \leq 0.2$ ,  $0 \leq y \leq 0.1$ ,  $0 < a \leq 0.03$ ,  $0 \leq b \leq 0.03$ ,  $0 \leq \delta \leq 0.1$ , 其中, R 表示稀土元素,选自 La、Nd、Sm、Eu、Gd、Yb 和 Lu 中的一种或多种。

[0008] 较佳的,所述 x 的取值范围为  $0 \leq x \leq 0.1$ 。

[0009] 较佳的,所述 y 的取值范围为  $0 \leq y \leq 0.05$ 。

[0010] 较佳的,所述 a 的取值范围为  $0.001 \leq a \leq 0.02$ 。

[0011] 较佳的,所述 b 的取值范围为  $0 \leq b \leq 0.02$ 。

[0012] 较佳的,所述  $\delta$  的取值范围为  $0 \leq \delta \leq 0.08$ 。其中,  $\delta$  表示 Ca 缺失量。长余

辉发光材料属于陷阱控制型发光材料，本发明提供一种方法，即通过基质组分 Ca 缺失的方法，在材料中形成更多的陷阱能级，从而达到延长余辉时间的目的。

[0013] 本发明所述的红色长余辉发光材料的余辉发射峰为单一尖峰，位于 614nm，发射光单色性高；发光亮度是  $\text{CaTiO}_3:\text{Pr}^{3+}$  的 2 ~ 5 倍，余辉时间为 600 ~ 1800 秒。

[0014] 本发明所述的红色长余辉发光材料的制备方法，包括以下工艺步骤：

[0015] (1) 按元素化学计量比称取含元素 Ca、Sr、Ba、Pr、Nb 和 R 的化合物原料，加入去离子水或无水乙醇研磨、混合均匀，于 50 ~ 100℃ 烘箱中烘干得到混合粉料；

[0016] (2) 将步骤 (1) 所得的混合粉料在空气中于 800 ~ 1000℃ 下预烧，预烧保温时间为 1 ~ 4 小时；

[0017] (3) 将冷却后的预烧产物研磨混匀后，在空气中于 1200 ~ 1400℃ 下煅烧，煅烧保温时间为 2 ~ 5 小时；

[0018] (4) 将步骤 (3) 得到的煅烧产物冷却后研磨成粉即得到红色长余辉发光材料。

[0019] 本发明所述步骤 (1) 中，含元素 Ca、Sr、Ba、Pr、Nb 和 R 的化合物原料选自 Ca、Sr、Ba、Pr、Nb 和 R 的氧化物、氢氧化物、碳酸盐、硝酸盐、草酸盐、醋酸盐。

[0020] 本发明所述步骤 (1) 中，研磨时，去离子水或无水乙醇与原料混合物的质量比为 1 : 1 ~ 3 : 1，研磨时间为 1 ~ 10 小时。

[0021] 本发明的有益效果是：

[0022] (1) 本发明涉及的材料制备方法简单、易操作，不需要还原气氛保护，可用于大规模生产。

[0023] (2) 本发明制得的红色长余辉发光材料物理化学性质稳定、亮度高、单色性好、余辉时间长。

[0024] (3) 本发明材料基质构成元素 Ca、Sr、Ba、Nb、O 均为地球上的富含元素，发光中心仅采用少量的稀土元素，材料生产和使用中无人身危害及环境污染，属于环境友好型材料。

[0025] (4) 本发明制得的红色长余辉发光材料在一些显示设备和激光设备等领域有很大的潜在应用价值。

## 附图说明

[0026] 图 1 是本发明实施例 1 产品  $(\text{Ca}_{0.999}\text{Pr}_{0.001})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 、实施例 3 产品  $(\text{Ca}_{0.945}\text{Sr}_{0.05}\text{Pr}_{0.002}\text{Gd}_{0.003})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 、实施例 5 产品  $(\text{Ca}_{0.937}\text{Sr}_{0.04}\text{Ba}_{0.02}\text{Pr}_{0.003})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  的 X 射线粉末衍射图。

[0027] 图 2 是本发明实施例 1 产品  $(\text{Ca}_{0.999}\text{Pr}_{0.001})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  的激发光谱（监测 614nm 红光发射）和发射光谱（激发波长 315nm）。

[0028] 图 3 是本发明红色长余辉发光材料的发射光谱：(a)、实施例 7 产品  $(\text{Ca}_{0.9125}\text{Pr}_{0.005}\text{La}_{0.0025})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ；(b)、实施例 8 产品  $(\text{Ca}_{0.89}\text{Ba}_{0.05}\text{Pr}_{0.01})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ；(c)、实施例 9 产品  $(\text{Ca}_{0.82}\text{Sr}_{0.06}\text{Ba}_{0.04}\text{Pr}_{0.003}\text{Nd}_{0.003}\text{Lu}_{0.003})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 。

[0029] 图 4 是本发明红色长余辉发光材料的余辉光谱：(a)、实施例 3 产品  $(\text{Ca}_{0.915}\text{Sr}_{0.05}\text{Pr}_{0.002}\text{Gd}_{0.003})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ；(b)、实施例 8 产品  $(\text{Ca}_{0.89}\text{Ba}_{0.05}\text{Pr}_{0.01})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ；(c)、实施例 9 产品  $(\text{Ca}_{0.82}\text{Sr}_{0.06}\text{Ba}_{0.04}\text{Pr}_{0.003}\text{Nd}_{0.003}\text{Lu}_{0.003})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ 。

[0030] 图 5 是本发明实施例 1 产品  $(\text{Ca}_{0.999}\text{Pr}_{0.001})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  的余辉衰减曲线。

[0031] 图 6 是本发明实施例 9 产品  $(\text{Ca}_{0.082}\text{Sr}_{0.06}\text{Ba}_{0.04}\text{Pr}_{0.003}\text{Nd}_{0.003}\text{Lu}_{0.003})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  的余辉衰减曲线。

## 具体实施方式

[0032] 以下通过特定的具体实施例并结合附图对本发明进行更详细的说明。应理解，本发明提到的一个或多个方法步骤并不排斥在所述组合步骤前后还存在其它方法步骤，或在这些明确提到的步骤之前还可以插入其它方法步骤；还应理解，这些实施例仅用于说明本发明而不用于限制本发明的范围。而且，除非另有说明，各方法步骤的编号仅为鉴别各方法步骤的便利工具，而非为限制各方法步骤的排列次序或限定本发明可实施的范围，其相对关系的改变或调整，在无实质变更技术内容的情况下，当亦视为本发明可实施的范畴。

[0033] 实施例 1

[0034] 制备红色长余辉发光材料  $(\text{Ca}_{0.999}\text{Pr}_{0.001})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ：

[0035] (1) 称取原料  $\text{CaCO}_3$  7.9991g,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  0.0136g,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  10.6277g, 以上原料均为分析纯，放入玛瑙研钵中加入 30g 无水乙醇研磨 2 小时后，于 60℃ 烘箱中烘干；

[0036] (2) 将烘干后的混合粉料放置到氧化铝坩埚中在空气气氛中于 900℃ 下预烧 4 小时；

[0037] (3) 将研磨后的预烧粉料在空气气氛中于 1350℃ 下煅烧 4 小时；

[0038] (4) 将冷却后的产物研磨成粉即得到化学组成为  $(\text{Ca}_{0.999}\text{Pr}_{0.001})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  的红色长余辉发光材料。

[0039] 该实施例制备出的红色长余辉发光材料外观呈白色，X 射线粉末衍射 (XRD) 测试结果如图 1 所示，所得产品的衍射峰数据与  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  粉末衍射标准卡片 (18-0301) 的衍射数据一致，且无杂相，说明所得发光材料为纯相的  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  结构。监测 614nm 红光发射的激发光谱如图 2 所示，该材料的激发光谱在 200 ~ 500nm 范围内由一系列峰组成，最强峰位于 315nm，其它峰位于 457nm、476nm 和 493nm 处。该材料的发射峰为单一尖峰，位于 614nm，发光单色性高，参见图 2。该材料经过紫外光或日光照射后，暗处下红色长余辉肉眼清晰可见，余辉光谱为主峰位于 614nm 的单峰，余辉单色性高。通过余辉光谱计算其 CIE (国际发光照明委员会) 色度图色坐标值为  $x = 0.67$ ,  $y = 0.33$ ，位于红光发射区域。该实施例制备出的红色长余辉发光材料经 254nm 紫外光照射 5 分钟后，暗处下肉眼观测余辉时间为 600 秒以上，余辉衰减曲线符合指数衰减规律，参见图 5。

[0040] 实施例 2

[0041] 制备红色长余辉发光材料  $(\text{Ca}_{0.99}\text{Pr}_{0.001})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ ：

[0042] (1) 称取原料  $\text{CaCO}_3$  7.9270g,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  0.0136g,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  10.6277g, 以上原料均为分析纯，放入玛瑙研钵中加入 30g 无水乙醇研磨 2 小时后，于 60℃ 烘箱中烘干；

[0043] (2) 将烘干后的混合粉料放置到氧化铝坩埚中在空气气氛中于 900℃ 下预烧 4 小时；

[0044] (3) 将研磨后的预烧粉料在空气气氛中于 1350℃ 下煅烧 4 小时；

[0045] (4) 将冷却后的产物研磨成粉即得到化学组成为  $(\text{Ca}_{0.99}\text{Pr}_{0.001})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  的红色长余辉发光材料。

[0046] 该实施例制备出的红色长余辉发光材料外观呈白色，X 射线粉末衍射 (XRD) 测试

结果显示,所得产品的衍射峰数据与  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  粉末衍射标准卡片 (18-0301) 的衍射数据一致,且无杂相,说明所得发光材料为纯相的  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  结构。该材料的激发光谱在 200 ~ 500nm 范围内由一系列峰组成,最强峰位于 315nm,其它峰位于 457nm、476nm 和 493nm 处。该材料的发射峰为单一尖峰,位于 614nm,发光单色性高。该材料经过紫外光或日光照射后,暗处下红色长余辉肉眼清晰可见,余辉光谱为主峰位于 614nm 的单峰,余辉单色性高。通过余辉光谱计算其 CIE 色度图色坐标值为  $x = 0.67, y = 0.33$ ,位于红光发射区域。该实施例制备出的红色长余辉发光材料经 254nm 紫外光照射 5 分钟后,暗处下肉眼观测余辉时间为 700 秒以上,余辉衰减曲线符合指数衰减规律。与实施例 1 对比,该实施例中的少量 Ca 缺失可明显增长材料余辉时间,对材料结构、激发和发射峰位以及色坐标无影响。

[0047] 实施例 3

[0048] 制备红色长余辉发光材料  $(\text{Ca}_{0.945}\text{Sr}_{0.05}\text{Pr}_{0.002}\text{Gd}_{0.003})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ :

[0049] (1) 称取原料  $\text{CaCO}_3$  7.7592g,  $\text{Sr}_2\text{CO}_3$  0.5899g,  $\text{Pr}_{6}\text{O}_{11}$  0.0272g,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  0.0869g,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  10.6277g, 以上原料均为分析纯,放入玛瑙研钵中加入 35g 去离子水研磨 2.5 小时后,于 70℃ 烘箱中烘干;

[0050] (2) 将烘干后的混合粉料放置到氧化铝坩埚中在空气气氛中于 850℃ 下预烧 5 小时;

[0051] (3) 将研磨后的预烧粉料在空气气氛中于 1300℃ 下煅烧 8 小时;

[0052] (4) 将冷却后的产物研磨成粉即得到化学组成为  $(\text{Ca}_{0.915}\text{Sr}_{0.05}\text{Pr}_{0.002}\text{Gd}_{0.003})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  的红色长余辉发光材料。

[0053] 该实施例制备出的红色长余辉发光材料外观呈白色, X 射线粉末衍射 (XRD) 测试结果如图 1 所示,所得产品的衍射峰数据与  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  粉末衍射标准卡片 (18-0301) 的衍射数据一致,且无杂相,说明所得发光材料为纯相的  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  结构。该材料的激发光谱在 200 ~ 500nm 范围内由一系列峰组成,最强峰位于 317nm,其它峰位于 457nm、476nm 和 493nm 处。该材料的发射峰为单一尖峰,位于 614nm,发光单色性高。该材料经过紫外光或日光照射后,暗处下红色长余辉肉眼清晰可见,余辉光谱如图 4 所示,余辉主峰为位于 614nm 的单峰,余辉单色性高。通过余辉光谱计算其 CIE 色度图色坐标值为  $x = 0.67, y = 0.33$ ,位于红光发射区域。该实施例制备出的红色长余辉发光材料经 254nm 紫外光照射 5 分钟后,暗处下肉眼观测余辉时间为 850 秒以上,余辉衰减曲线符合指数衰减规律。

[0054] 实施例 4

[0055] 制备红色长余辉发光材料  $(\text{Ca}_{0.905}\text{Sr}_{0.05}\text{Pr}_{0.002}\text{Gd}_{0.003})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ :

[0056] (1) 称取原料  $\text{CaCO}_3$  7.2464g,  $\text{Sr}_2\text{CO}_3$  0.5899g,  $\text{Pr}_{6}\text{O}_{11}$  0.0272g,  $\text{Gd}_2\text{O}_3$  0.0869g,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  10.6277g, 以上原料均为分析纯,放入玛瑙研钵中加入 35g 去离子水研磨 2.5 小时后,于 70℃ 烘箱中烘干;

[0057] (2) 将烘干后的混合粉料放置到氧化铝坩埚中在空气气氛中于 850℃ 下预烧 5 小时;

[0058] (3) 将研磨后的预烧粉料在空气气氛中于 1300℃ 下煅烧 8 小时;

[0059] (4) 将冷却后的产物研磨成粉即得到化学组成为  $(\text{Ca}_{0.905}\text{Sr}_{0.05}\text{Pr}_{0.002}\text{Gd}_{0.003})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  的红色长余辉发光材料。

[0060] 该实施例制备出的红色长余辉发光材料外观呈白色, X 射线粉末衍射 (XRD) 测试

结果显示,所得产品的衍射峰数据与  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  粉末衍射标准卡片 (18-0301) 的衍射数据一致,且无杂相,说明所得发光材料为纯相的  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  结构。该材料的激发光谱在 200 ~ 500nm 范围内由一系列峰组成,最强峰位于 317nm,其它峰位于 457nm、476nm 和 493nm 处。该材料的发射峰为单一尖峰,位于 614nm,发光单色性高。该材料经过紫外光或日光照射后,暗处下红色长余辉肉眼清晰可见,余辉光谱为主峰位于 614nm 的单峰,余辉单色性高。通过余辉光谱计算其 CIE 色度图色坐标值为  $x = 0.67, y = 0.33$ ,位于红光发射区域。该实施例制备出的红色长余辉发光材料经 254nm 紫外光照射 5 分钟后,暗处下肉眼观测余辉时间为 950 秒以上,余辉衰减曲线符合指数衰减规律。与实施例 3 对比,该实施例中的少量 Ca 缺失可明显增长材料余辉时间,对材料结构、激发和发射峰位以及色坐标无影响。

[0061] 实施例 5

[0062] 制备红色长余辉发光材料  $(\text{Ca}_{0.937}\text{Sr}_{0.04}\text{Ba}_{0.02}\text{Pr}_{0.003})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ :

[0063] (1) 称 取 原 料  $\text{CaCO}_3$  7.4952g,  $\text{SrCO}_3$  0.4719g,  $\text{BaCO}_3$  0.3154g,  $\text{Pr}_{6}\text{O}_{11}$  0.0408g,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  10.6277g, 以上原料均为分析纯,放入玛瑙研钵中加入 40g 去离子水研磨 3 小时后,于 80℃ 烘箱中烘干;

[0064] (2) 将烘干后的混合粉料放置到氧化铝坩埚中在空气气氛中于 900℃ 下预烧 6 小时;

[0065] (3) 将研磨后的预烧粉料在空气气氛中于 1400℃ 下煅烧 3 小时;

[0066] (4) 将冷却后的产物研磨成粉即得到化学组成为  $(\text{Ca}_{0.937}\text{Sr}_{0.04}\text{Ba}_{0.02}\text{Pr}_{0.003})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  的红色长余辉发光材料。

[0067] 该实施例制备出的红色长余辉发光材料外观呈白色, X 射线粉末衍射 (XRD) 测试结果如图 1 所示,所得产品的衍射峰数据与  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  粉末衍射标准卡片 (18-0301) 的衍射数据一致,且无杂相,说明所得发光材料为纯相的  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  结构。该材料的激发光谱在 200 ~ 500nm 范围内由一系列峰组成,最强峰位于 319nm,其它峰位于 457nm、476nm 和 493nm 处。该材料的发射峰为单一尖峰,位于 614nm,发光单色性高。该材料经过紫外光或日光照射后,暗处下红色长余辉肉眼清晰可见,余辉光谱为主峰位于 614nm 的单峰,余辉单色性高。通过余辉光谱计算其 CIE 色度图色坐标值为  $x = 0.67, y = 0.33$ ,位于红光发射区域。该实施例制备出的红色长余辉发光材料经 254nm 紫外光照射 5 分钟后,暗处下肉眼观测余辉时间为 1000 秒以上,余辉衰减曲线符合指数衰减规律。

[0068] 实施例 6

[0069] 制备红色长余辉发光材料  $(\text{Ca}_{0.907}\text{Sr}_{0.04}\text{Ba}_{0.02}\text{Pr}_{0.003})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ :

[0070] (1) 称 取 原 料  $\text{CaCO}_3$  7.2625g,  $\text{SrCO}_3$  0.4719g,  $\text{BaCO}_3$  0.3154g,  $\text{Pr}_{6}\text{O}_{11}$  0.0408g,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  10.6277g, 以上原料均为分析纯,放入玛瑙研钵中加入 40g 去离子水研磨 3 小时后,于 80℃ 烘箱中烘干;

[0071] (2) 将烘干后的混合粉料放置到氧化铝坩埚中在空气气氛中于 900℃ 下预烧 6 小时;

[0072] (3) 将研磨后的预烧粉料在空气气氛中于 1400℃ 下煅烧 3 小时;

[0073] (4) 将冷却后的产物研磨成粉即得到化学组成为  $(\text{Ca}_{0.907}\text{Sr}_{0.04}\text{Ba}_{0.02}\text{Pr}_{0.003})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  的红色长余辉发光材料。

[0074] 该实施例制备出的红色长余辉发光材料外观呈白色, X 射线粉末衍射 (XRD) 测试

结果显示,所得产品的衍射峰数据与  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  粉末衍射标准卡片 (18-0301) 的衍射数据一致,且无杂相,说明所得发光材料为纯相的  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  结构。该材料的激发光谱在 200 ~ 500nm 范围内由一系列峰组成,最强峰位于 319nm,其它峰位于 457nm、476nm 和 493nm 处。该材料的发射峰为单一尖峰,位于 614nm,发光单色性高。该材料经过紫外光或日光照射后,暗处下红色长余辉肉眼清晰可见,余辉光谱为主峰位于 614nm 的单峰,余辉单色性高。通过余辉光谱计算其 CIE 色度图色坐标值为  $x = 0.67$ ,  $y = 0.33$ ,位于红光发射区域。该实施例制备出的红色长余辉发光材料经 254nm 紫外光照射 5 分钟后,暗处下肉眼观测余辉时间为 1100 秒以上,余辉衰减曲线符合指数衰减规律。与实施例 5 对比,该实施例中的少量 Ca 缺失可明显增长材料余辉时间,对材料结构、激发和发射峰位以及色坐标无影响。

[0075] 实施例 7

[0076] 制备红色长余辉发光材料  $(\text{Ca}_{0.9425}\text{Pr}_{0.0005}\text{La}_{0.00025})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ :

[0077] (1) 称取原料  $\text{CaCO}_3$  7.5392g,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  0.068g,  $\text{La}_2\text{O}_3$  0.0651g,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  10.6277g, 以上原料均为分析纯,放入玛瑙研钵中加入 30g 无水乙醇研磨 2 小时后,于 60℃ 烘箱中烘干;

[0078] (2) 将烘干后的混合粉料放置到氧化铝坩埚中在空气气氛中于 900℃ 下预烧 4 小时;

[0079] (3) 将研磨后的预烧粉料在空气气氛中于 1350℃ 下煅烧 4 小时;

[0080] (4) 将冷却后的产物研磨成粉即得到化学组成为  $(\text{Ca}_{0.9425}\text{Pr}_{0.0005}\text{La}_{0.00025})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  的红色长余辉发光材料。

[0081] 该实施例制备出的红色长余辉发光材料外观呈白色, X 射线粉末衍射 (XRD) 测试结果显示,所得产品的衍射峰数据与  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  粉末衍射标准卡片 (18-0301) 的衍射数据一致,且无杂相,说明所得发光材料为纯相的  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  结构。该材料的激发光谱在 200 ~ 500nm 范围内由一系列峰组成,最强峰位于 319nm,其它峰位于 457nm、476nm 和 493nm 处。该材料的发射峰为单一尖峰,位于 614nm,发光单色性高,参见图 3。该材料经过紫外光或日光照射后,暗处下红色长余辉肉眼清晰可见,余辉光谱为主峰位于 614nm 的单峰,余辉单色性高。通过余辉光谱计算其 CIE 色度图色坐标值为  $x = 0.67$ ,  $y = 0.33$ ,位于红光发射区域。该实施例制备出的红色长余辉发光材料经 254nm 紫外光照射 5 分钟后,暗处下肉眼观测余辉时间为 1300 秒以上,余辉衰减曲线符合指数衰减规律。

[0082] 实施例 8

[0083] 制备红色长余辉发光材料  $(\text{Ca}_{0.89}\text{Ba}_{0.05}\text{Pr}_{0.01})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$ :

[0084] (1) 称取原料  $\text{CaCO}_3$  7.1193g,  $\text{BaCO}_3$  0.7886g,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  0.1361g,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  10.6277g, 以上原料均为分析纯,放入玛瑙研钵中加入 35g 去离子水研磨 2.5 小时后,于 80℃ 烘箱中烘干;

[0085] (2) 将烘干后的混合粉料放置到氧化铝坩埚中在空气气氛中于 850℃ 下预烧 5 小时;

[0086] (3) 将研磨后的预烧粉料在空气气氛中于 1300℃ 下煅烧 8 小时;

[0087] (4) 将冷却后的产物研磨成粉即得到化学组成为  $(\text{Ca}_{0.89}\text{Ba}_{0.05}\text{Pr}_{0.01})_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  的红色长余辉发光材料。

[0088] 该实施例制备出的红色长余辉发光材料外观呈白色, X 射线粉末衍射 (XRD) 测试结果显示,所得产品的衍射峰数据与  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  粉末衍射标准卡片 (18-0301) 的衍射数据一致,且无杂相,说明所得发光材料为纯相的  $\text{Ca}_2\text{Nb}_2\text{O}_7$  结构。该材料的激发光谱在 200 ~ 500nm

范围内由一系列峰组成,最强峰位于322nm,其它峰位于457nm、476nm和493nm处。该材料的发射峰为单一尖峰,位于614nm,发光单色性高,参见图3。该材料经过紫外光或日光照射后,暗处下红色长余辉肉眼清晰可见,余辉光谱如图4所示,余辉主峰为位于614nm的单峰,余辉单色性高。通过余辉光谱计算其CIE色度图色坐标值为x=0.67,y=0.33,位于红光发射区域。该实施例制备出的红色长余辉发光材料经254nm紫外光照射5分钟后,暗处下肉眼观测余辉时间为700秒以上,余辉衰减曲线符合指数衰减规律,参见图5。

[0089] 实施例9

[0090] 制备红色长余辉发光材料  $(Ca_{0.082}Sr_{0.006}Ba_{0.004}Pr_{0.0003}Nd_{0.003}Lu_{0.0003})_2Nb_2O_7$ :

[0091] (1) 称取原料  $CaCO_3$  6.559g,  $SrCO_3$  0.7079g,  $BaCO_3$  0.6309g,  $Pr_6O_{11}$  0.0408g,  $Nd_2O_3$  0.0807g,  $Lu_2O_3$  0.0954g,  $Nb_2O_5$  10.6277g, 以上原料均为分析纯,放入玛瑙研钵中加入40g去离子水研磨3小时后,于80℃烘箱中烘干;

[0092] (2) 将烘干后的混合粉料放置到氧化铝坩埚中在氧气气氛中于900℃下预烧4小时;

[0093] (3) 将研磨后的预烧粉料在氧气气氛中于1400℃下煅烧4小时;

[0094] (4) 将冷却后的产物研磨成粉即得到化学组成为  $(Ca_{0.082}Sr_{0.006}Ba_{0.004}Pr_{0.0003}Nd_{0.003}Lu_{0.0003})_2Nb_2O_7$  的红色长余辉发光材料。

[0095] 该实施例制备出的红色长余辉发光材料外观呈白色,X射线粉末衍射(XRD)测试结果显示,所得产品的衍射峰数据与  $Ca_2Nb_2O_7$  粉末衍射标准卡片(18-0301)的衍射数据一致,且无杂相,说明所得发光材料为纯相的  $Ca_2Nb_2O_7$  结构。该材料的激发光谱在200~500nm范围内由一系列峰组成,最强峰位于325nm,其它峰位于457nm、476nm和493nm处。该材料的发射峰为单一尖峰,位于614nm,发光单色性高,参见图3。该材料经过紫外光或日光照射后,暗处下红色长余辉肉眼清晰可见,余辉光谱如图4所示,余辉主峰为位于614nm的单峰,余辉单色性高。通过余辉光谱计算其CIE色度图色坐标值为x=0.67,y=0.33,位于红光发射区域。该实施例制备出的红色长余辉发光材料经254nm紫外光照射5分钟后,暗处下肉眼观测余辉时间为1700秒以上,余辉衰减曲线符合指数衰减规律,参见图6。

[0096] 实施例10

[0097] 制备红色长余辉发光材料  $(Ca_{0.0907}Sr_{0.003}Ba_{0.003}Pr_{0.0003}Eu_{0.0002}Yb_{0.0004})_2Nb_2O_7$ :

[0098] (1) 称取原料  $CaCO_3$  7.2625g,  $SrCO_3$  0.3543g,  $BaCO_3$  0.4736g,  $Pr_6O_{11}$  0.0408g,  $Eu_2O_3$  0.02872g,  $Yb_2O_3$  0.0631g,  $Nb_2O_5$  10.6277g, 以上原料均为分析纯,放入玛瑙研钵中加入40g去离子水研磨3小时后,于80℃烘箱中烘干;

[0099] (2) 将烘干后的混合粉料放置到氧化铝坩埚中在氧气气氛中于900℃下预烧4小时;

[0100] (3) 将研磨后的预烧粉料在氧气气氛中于1400℃下煅烧4小时;

[0101] (4) 将冷却后的产物研磨成粉即得到化学组成为  $(Ca_{0.0907}Sr_{0.003}Ba_{0.003}Pr_{0.0003}Eu_{0.0002}Yb_{0.0004})_2Nb_2O_7$  的红色长余辉发光材料。

[0102] 该实施例制备出的红色长余辉发光材料外观呈白色,X射线粉末衍射(XRD)测试结果显示,所得产品的衍射峰数据与  $Ca_2Nb_2O_7$  粉末衍射标准卡片(18-0301)的衍射数据一致,且无杂相,说明所得发光材料为纯相的  $Ca_2Nb_2O_7$  结构。该材料的激发光谱在200~500nm范围内由一系列峰组成,最强峰位于325nm,其它峰位于457nm、476nm和493nm处。该材料

的发射峰为单一尖峰,位于614nm,发光单色性高。该材料经过紫外光或日光照射后,暗处下红色长余辉肉眼清晰可见,余辉主峰为位于614nm的单峰,余辉单色性高。通过余辉光谱计算其CIE色度图色坐标值为x=0.67,y=0.33,位于红光发射区域。该实施例制备出的红色长余辉发光材料经254nm紫外光照射5分钟后,暗处下肉眼观测余辉时间为1200秒以上,余辉衰减曲线符合指数衰减规律。

[0103] 实施例 11

[0104] 制备红色长余辉发光材料  $(Ca_{0.907}Sr_{0.002}Ba_{0.004}Pr_{0.0002}Sm_{0.0002}Eu_{0.0002})_2Nb_2O_7$ :

[0105] (1) 称 取 原 料  $CaCO_3$  7.2625g,  $SrCO_3$  0.2362g,  $BaCO_3$  0.6315g,  $Pr_6O_{11}$  0.0272g,  $Sm_2O_3$  0.0279g,  $Eu_2O_3$  0.0282g,  $Nb_2O_5$  10.6277g, 以上原料均为分析纯, 放入玛瑙研钵中加入40g去离子水研磨3小时后,于80℃烘箱中烘干;

[0106] (2) 将烘干后的混合粉料放置到氧化铝坩埚中在氧气气氛中于900℃下预烧4小时;

[0107] (3) 将研磨后的预烧粉料在氧气气氛中于1400℃下煅烧4小时;

[0108] (4) 将冷却后的产物研磨成粉即得到化学组成为  $(Ca_{0.907}8r_{0.002}Ba_{0.004}Pr_{0.0002}Sm_{0.0002}Eu_{0.0002})_2Nb_2O_7$  的红色长余辉发光材料。

[0109] 该实施例制备出的红色长余辉发光材料外观呈白色,X射线粉末衍射(XRD)测试结果显示,所得产品的衍射峰数据与 $Ca_2Nb_2O_7$ 粉末衍射标准卡片(18-0301)的衍射数据一致,且无杂相,说明所得发光材料为纯相的 $Ca_2Nb_2O_7$ 结构。该材料的激发光谱在200~500nm范围内由一系列峰组成,最强峰位于325nm,其它峰位于457nm、476nm和493nm处。该材料的发射峰为单一尖峰,位于614nm,发光单色性高。该材料经过紫外光或日光照射后,暗处下红色长余辉肉眼清晰可见,余辉主峰为位于614nm的单峰,余辉单色性高。通过余辉光谱计算其CIE色度图色坐标值为x=0.67,y=0.33,位于红光发射区域。该实施例制备出的红色长余辉发光材料经254nm紫外光照射5分钟后,暗处下肉眼观测余辉时间为1500秒以上,余辉衰减曲线符合指数衰减规律。

[0110] 实施例 12

[0111] 制备红色长余辉发光材料  $(Ca_{0.907}Sr_{0.004}Ba_{0.001}Pr_{0.0003}Sm_{0.0001}Eu_{0.0001}Yb_{0.0001})_2Nb_2O_7$ :

[0112] (1) 称 取 原 料  $CaCO_3$  7.2625g,  $SrCO_3$  0.4719g,  $BaCO_3$  0.1579g,  $Pr_6O_{11}$  0.0408g,  $Sm_2O_3$  0.0139g,  $Eu_2O_3$  0.0141g,  $Yb_2O_3$  0.0158g,  $Nb_2O_5$  10.6277g, 以上原料均为分析纯, 放入玛瑙研钵中加入40g去离子水研磨3小时后,于80℃烘箱中烘干;

[0113] (2) 将烘干后的混合粉料放置到氧化铝坩埚中在氧气气氛中于900℃下预烧4小时;

[0114] (3) 将研磨后的预烧粉料在氧气气氛中于1400℃下煅烧4小时;

[0115] (4) 将冷却后的产物研磨成粉即得到化学组成为  $(Ca_{0.907}Sr_{0.004}Ba_{0.001}Pr_{0.0003}Sm_{0.0001}Eu_{0.0001}Yb_{0.0001})_2Nb_2O_7$  的红色长余辉发光材料。

[0116] 该实施例制备出的红色长余辉发光材料外观呈白色,X射线粉末衍射(XRD)测试结果显示,所得产品的衍射峰数据与 $Ca_2Nb_2O_7$ 粉末衍射标准卡片(18-0301)的衍射数据一致,且无杂相,说明所得发光材料为纯相的 $Ca_2Nb_2O_7$ 结构。该材料的激发光谱在200~500nm范围内由一系列峰组成,最强峰位于325nm,其它峰位于457nm、476nm和493nm处。该材料的发射峰为单一尖峰,位于614nm,发光单色性高。该材料经过紫外光或日光照射后,暗处下

红色长余辉肉眼清晰可见，余辉主峰为位于 614nm 的单峰，余辉单色性高。通过余辉光谱计算其 CIE 色度图色坐标值为  $x = 0.67$ ,  $y = 0.33$ , 位于红光发射区域。该实施例制备出的红色长余辉发光材料经 254nm 紫外光照射 5 分钟后, 暗处下肉眼观测余辉时间为 1800 秒以上, 余辉衰减曲线符合指数衰减规律。

[0117] 以上所述, 仅为本发明的说明实施例, 并非对本发明任何形式上和实质上的限制, 应当指出, 对于本技术领域的普通技术人员, 在不脱离本发明方法的前提下, 做出的若干改进和补充也应视为本发明的保护范围。凡熟悉本专业的技术人员, 在不脱离本发明的精神和范围的情况下, 利用以上所揭示的技术内容做出的些许更动、修饰与演变的等同变化, 均为本发明的等效实施例; 同时, 凡依据本发明的实质技术对上述实施例所做的任何等同变化的更动、修饰与演变, 均仍属于本发明的技术方案的范围。

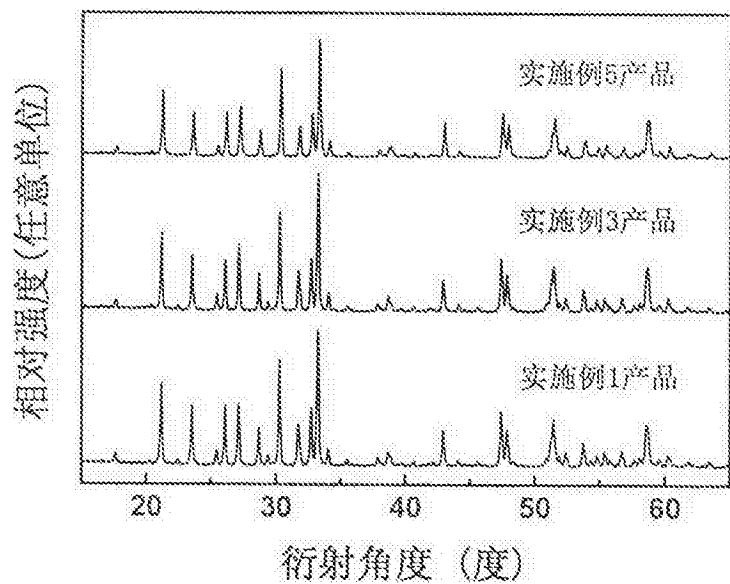


图 1

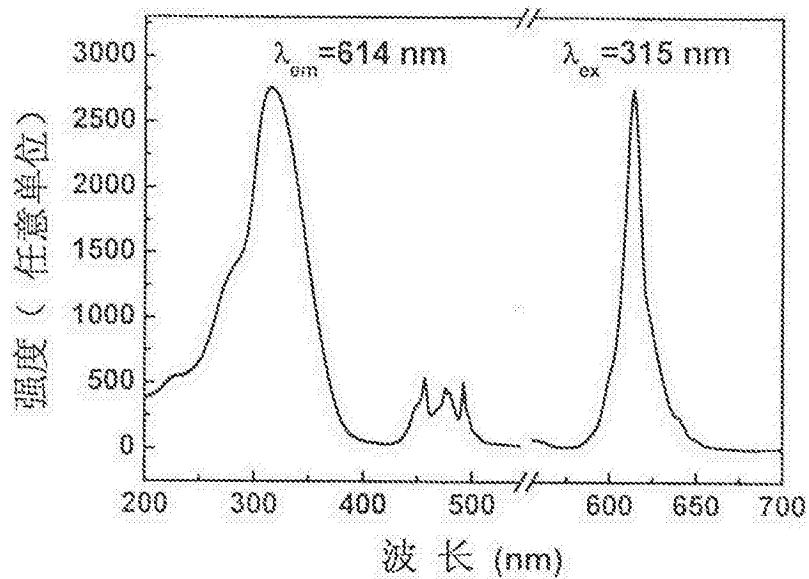


图 2

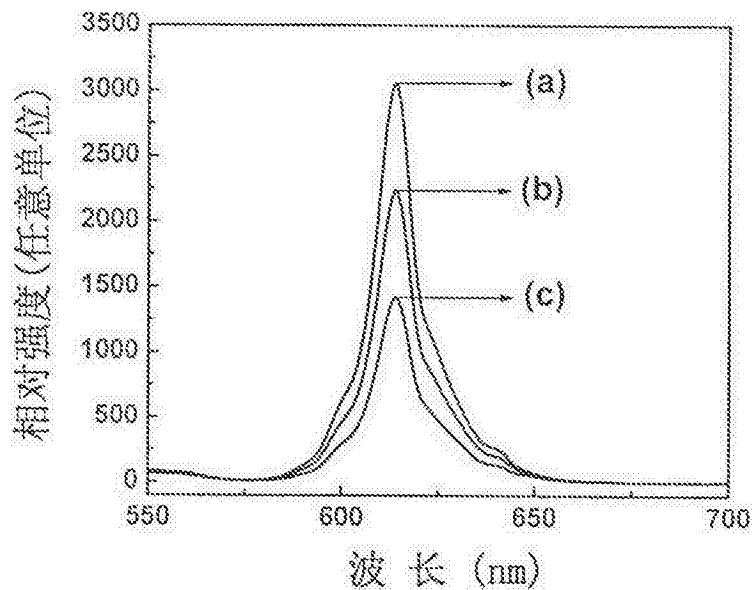


图 3

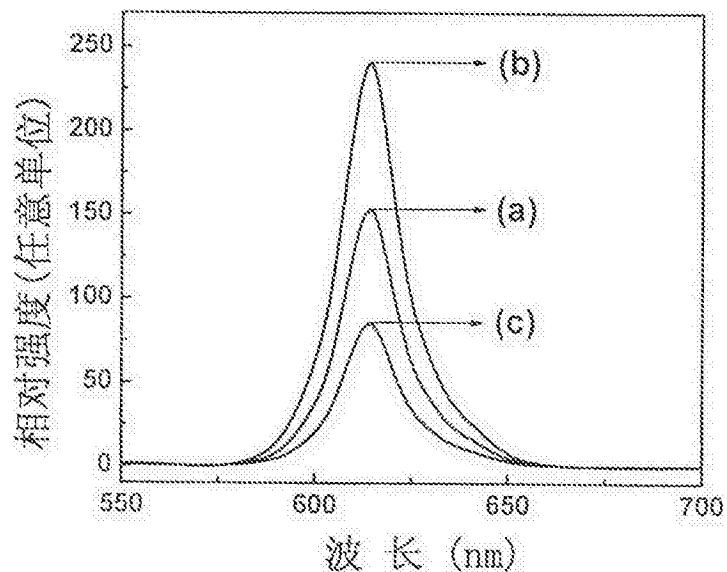


图 4

