



# (12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 115304366 A

(43) 申请公布日 2022. 11. 08

(21) 申请号 202110499676.X

(22) 申请日 2021.05.08

(71) 申请人 中国科学院上海硅酸盐研究所  
地址 200050 上海市长宁区定西路1295号

(72) 发明人 李江 毛新宇 刘强 李晓英  
陈鹏辉 刘欣 刘子玉 陈昊鸿  
谢腾飞

(74) 专利代理机构 上海瀚桥专利代理事务所  
(普通合伙) 31261  
专利代理师 曹芳玲 郑优丽

(51) Int. Cl.

C04B 35/453 (2006.01)

C04B 35/626 (2006.01)

C04B 35/64 (2006.01)

C09K 11/62 (2006.01)

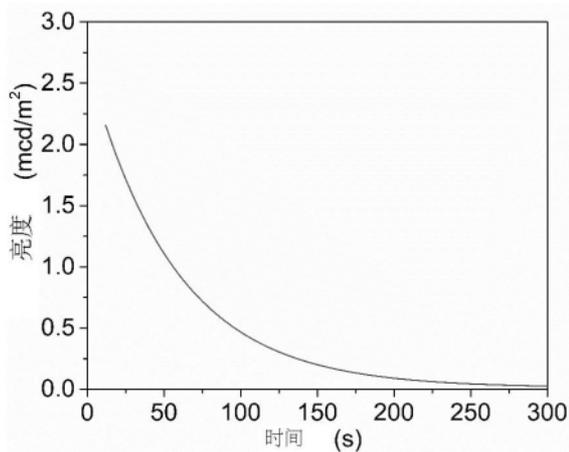
权利要求书1页 说明书7页 附图6页

## (54) 发明名称

一种尖晶石型镓酸锌长余辉发光透明陶瓷的制备方法

## (57) 摘要

本发明涉及一种尖晶石型镓酸锌长余辉发光透明陶瓷的制备方法,其中尖晶石型镓酸锌长余辉发光透明陶瓷粉体的制备方法包括:按照 $Zn(Ga_{1-x}M_x)_2O_4$ 配置含有金属离子 $Zn^{2+}$ 、 $Ga^{3+}$ 、 $M^{3+}$ 的金属离子盐溶液,混合得到金属离子混合溶液,其中M为 $Cr^{3+}$ 、 $Eu^{3+}$ 、 $Bi^{3+}$ 、 $Dy^{3+}$ 中的至少一种;将所述金属离子混合溶液与沉淀剂溶液混合沉淀,得到pH=6~8的沉淀液;将沉淀液经过洗涤、干燥、过筛后,在 $700^{\circ}C \sim 1300^{\circ}C$ 下煅烧0.1~24小时,得到所述尖晶石型镓酸锌长余辉发光透明陶瓷粉体。



1. 一种尖晶石型镓酸锌长余辉发光透明陶瓷粉体的制备方法,其特征在于,所述制备方法包括:按照 $Zn(Ga_{1-x}M_x)_2O_4$ 配置含有金属离子 $Zn^{2+}$ 、 $Ga^{3+}$ 、 $M^{3+}$ 的金属离子盐溶液,混合得到金属离子混合溶液,其中M为 $Cr^{3+}$ 、 $Eu^{3+}$ 、 $Bi^{3+}$ 、 $Dy^{3+}$ 中的至少一种;将所述金属离子混合溶液与沉淀剂溶液混合沉淀,得到pH=6~8的沉淀液;将沉淀液经过洗涤、干燥后,在 $700^{\circ}C$ ~ $1300^{\circ}C$ 下煅烧0.1~24小时,得到所述尖晶石型镓酸锌基长余辉透明陶瓷粉体。

2. 根据权利要求1所述的制备方法,其特征在于,所述金属离子混合溶液与沉淀剂溶液混合的方式包括:将金属离子溶液加入含分散剂的沉淀剂溶液中,或将含有分散剂的沉淀剂溶液加入到金属离子混合溶液中;优选将金属离子溶液加入含分散剂的沉淀剂溶液中。

3. 根据权利要求2所述的制备方法,其特征在于,所述溶液加入的速度为 $10\sim 40\text{mL}/\text{min}$ 。

4. 根据权利要求1-3中任一项所述的制备方法,其特征在于,所述分散剂为聚乙二醇、聚乙烯亚胺、聚丙烯酸铵和硫酸铵中的至少一种,所述分散剂占沉淀剂溶液的含量为 $0.1\text{wt.}\%$ ~ $10\text{wt.}\%$ ;所述沉淀剂为氨水、碳酸铵和碳酸氢铵,所述沉淀剂溶液的浓度为 $0.01\sim 2.0\text{mol}/\text{L}$ 。

5. 根据权利要求1-4中任一项所述的制备方法,其特征在于,沉淀结束后,将沉淀液在 $0\sim 30^{\circ}C$ 下陈化不超过30小时。

6. 根据权利要求1-5中任一项所述的制备方法,其特征在于,所述干燥包括:在 $30\sim 150^{\circ}C$ 下干燥 $10\sim 100$ 小时。

7. 一种根据权利要求1-6中任一项所述制备方法得到的尖晶石型镓酸锌长余辉发光透明陶瓷,其特征在于,陶瓷粉体的平均尺寸为 $40\sim 60\text{nm}$ 。

8. 一种制备尖晶石型镓酸锌长余辉发光透明陶瓷的方法,其特征在于,包括:将权利要求6所述的镓酸锌纳米陶瓷粉体成型制成陶瓷素坯;将所得陶瓷素坯进行预烧结后,再于 $900\sim 1500^{\circ}C$ 下热等静压烧结,压力为 $20\sim 250\text{MPa}$ ,时间为 $0.1\sim 50$ 小时,最终得到尖晶石型镓酸锌长余辉发光透明陶瓷。

9. 根据权利要求8所述的方法,其特征在于,所述预烧结的方式为空气气氛烧结、氧气气氛烧结、热压烧结、氨气气氛烧结,氢气气氛烧结和氩气气氛烧结中的一种;所述预烧结的温度为 $900\sim 1500^{\circ}C$ ,时间为 $0.1\sim 100$ 小时。

## 一种尖晶石型镓酸锌长余辉发光透明陶瓷的制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及一种尖晶石型镓酸锌长余辉发光透明陶瓷的制备方法,具体涉及共沉淀法制备发光离子掺杂镓酸锌基纳米粉体,并采用预烧结合HIP后处理作为烧结工艺,成功将该材料体系透明陶瓷化,属于透明陶瓷制备技术领域。

### 背景技术

[0002] 自人类发现长余辉发光材料以来,由于其独特的光存储和发光机理,人们对其研究从未停止,先后发现和研究了許多长余辉材料体系,包括硫化物、铝酸盐、硅酸盐、镓酸盐等。尖晶石 $ZnGa_2O_4$ 具有宽频带隙(4.4~5.0eV)和较高的化学稳定性和热稳定性,而长余辉发光材料在实际应用过程中,会面临紫外线、太阳光的照射,或处于潮湿、高温、低温等恶劣环境中,从而导致器件损坏余辉性能下降甚至消失,例如钨掺杂的铝酸盐体系虽然具有优异的余辉亮度和发光持续时间,但是由于其抗水性差和粉体的比表面积大的原因,在应用过程中经常会有水解的倾向。长余辉陶瓷制品因其强度高、耐高温、耐磨损、耐酸碱腐蚀、耐水等特性,具有更广泛的应用场景,并且长余辉透明陶瓷外部激发光可以穿透样品,从而诱导透明陶瓷内部形成载体。Xu等通过固态反应和真空烧结制备了不同厚度的YAGG:Ce<sup>3+</sup>,Cr<sup>3+</sup>透明陶瓷。与YAGG:Ce<sup>3+</sup>,Cr<sup>3+</sup>荧光粉相比,由于透明材料典型的“体积效应”,在蓝光激发(460nm)停止后,透明陶瓷较荧光粉表现出更明亮的连续发射。所以,基于 $ZnGa_2O_4$ 具有很大的应用潜力和发展前景, $ZnGa_2O_4$ 陶瓷化使其可以更好的器件,加工成所需的形状,充分发挥透明陶瓷的优点。可以预见的是,这无疑将会使长余辉材料不仅覆盖主要以荧光粉形式应用的低端弱光显示,装饰装潢等方面,而且在高端的生物医疗、光催化、下转换以及用于信息写入和读出的成像板、传感器、光存储器和高能射线探测器等方面获得突破。

### 发明内容

[0003] 本发明采用液相共沉淀法制备 $ZnGa_2O_4$ 基纳米粉体,通过选择合适的沉淀剂并调整其用量,得到 $ZnGa_2O_4$ 基纳米粉体。并在此基础上,采用合适的成型和烧结工艺(空气烧结合热静压后处理)制备出具有一定长余辉性能的 $ZnGa_2O_4$ 基透明陶瓷。

[0004] 第一方面,本发明提供了一种尖晶石型镓酸锌长余辉发光透明陶瓷粉体的制备方法,包括:按照 $Zn(Ga_{1-x}M_x)_2O_4$ 配置含有金属离子 $Zn^{2+}$ 、 $Ga^{3+}$ 、 $M^{3+}$ 的金属离子盐溶液,混合得到金属离子混合溶液,其中M为Cr<sup>3+</sup>、Eu<sup>3+</sup>、Bi<sup>3+</sup>、Dy<sup>3+</sup>中的至少一种;将所述金属离子混合溶液与沉淀剂溶液混合沉淀,得到pH=6~8的沉淀液;将沉淀液经过洗涤、干燥、过筛后,在700℃~1300℃下煅烧0.1~24小时,得到所述尖晶石型镓酸锌长余辉发光透明陶瓷粉体。

[0005] 液相共沉淀法制备的粉体组分均匀、粒径小、分散性好。本发明所述制备方法制备的粉体烧结驱动力高,并且可以促进陶瓷内气孔的排除。

[0006] 不同元素的掺杂是为了实现余辉发光波段不同,例如Cr<sup>3+</sup>发光为红光或近红外, Eu<sup>3+</sup>发光波段为615nm左右, Bi<sup>3+</sup>的发光为近似白色, Dy离子的发光也近似白色。

[0007] 优选地,所述金属离子混合溶液与沉淀剂溶液混合的方式包括:将金属离子溶液

加入含分散剂的沉淀剂溶液中,或将含有分散剂的沉淀剂溶液加入到金属离子混合溶液中。

[0008] 在将含有分散剂的沉淀剂溶液加入金属离子混合溶液过程中,随着pH的升高,Ga离子首先沉淀形核,诱导Zn离子附着成核,最终形成共同沉淀;在将金属离子混合溶液加入含有分散剂的沉淀剂溶液过程中,体系pH相对很高,能够实现两者同时达到过饱和状态而从溶液体系中共同沉降出来。因此,更优选将金属离子混合溶液加入含有分散剂的沉淀剂溶液。

[0009] 优选地,溶液加入的速度为10~40mL/min。不同的滴定速度下,滴定过程中达到的最大pH值不同的情况下,制备粉体的成分会受到影响。本发明所述滴定速度可确保制备的粉体纯相,粒径细小,利于后续透明陶瓷的制备。

[0010] 所述分散剂为聚乙二醇、聚乙烯亚胺、聚丙烯酸铵和硫酸铵中的至少一种,所述分散剂占沉淀剂溶液的含量为0.1wt.%~10wt.%;所述沉淀剂为氨水、碳酸铵和碳酸氢铵,所述沉淀剂溶液的浓度为0.01~2.0mol/L。

[0011] 优选地,沉淀结束后,将沉淀液在0~30℃下陈化不超过30小时。本发明中无陈化步骤确实可同样获得沉淀液。但是采用陈化也并不仅仅是使反应更加充分,陈化时间会对最终粉体的成分、形貌、分散性能等产生影响。陈化时间较短时,金属离子溶液与沉淀剂反应不充分,造成产率的下降;陈化时间过长时,会引起组分的偏析和相的分离,降低前驱体的均匀性,因此陈化时间应择优选择(不超过30小时为宜)。

[0012] 优选地,所述干燥包括:在30~150℃下干燥10~100小时。

[0013] 第二方面,本发明提供了所述制备方法得到的尖晶石型镓酸锌长余辉发光透明陶瓷粉体,所述陶瓷粉体的尺寸为40~60nm。

[0014] 第三方面,本发明提供了一种制备尖晶石型镓酸锌长余辉发光透明陶瓷的方法,包括:将上述镓酸锌纳米陶瓷粉体成型制成陶瓷素坯;将所得陶瓷素坯进行预烧结后,再于900~1500℃下热等静压烧结,压力为20~250MPa,时间为0.1~50小时,最终得到尖晶石型镓酸锌长余辉发光透明陶瓷。

[0015] 本发明陶瓷素坯采用的成型工艺可以减少素坯内部空洞的产生。预烧结结合热等静压烧结的烧结工艺,一方面是为了避免Ga组分的挥发问题,另一方面热等静压烧结可以进一步压缩陶瓷内的气孔,有利于陶瓷致密化、透明化。

[0016] 优选地,所述预烧结的方式为空气气氛烧结、氧气气氛烧结、热压烧结、氨气气氛烧结,氢气气氛烧结和氩气气氛烧结中的一种;所述预烧结的温度为900~1500℃,时间为0.1~100小时。本发明的预烧结是为了获得合适的晶粒尺寸,气孔类型,气孔大小。以便于后续HIP处理可以将气孔去除,陶瓷进一步致密化。

[0017] 优选地,所述空气烧结的温度为900~1500℃,时间为0.1~100小时;所述氧气气氛烧结的温度为900℃~1500℃,时间为0.1~100小时,所述热压烧结的温度为900℃~1500℃,时间为0.1~100小时,压力为10~100MPa。所述氨气气氛烧结的温度为900~1500℃,时间为0.1~100小时;所述氢气气氛烧结的温度为900~1500℃,时间为0.1~100小时;所述氩气气氛烧结的温度为900℃~1500℃,时间为0.1~100小时。

[0018] 有益效果:

[0019] 1、本发明采用共沉淀法制备的陶瓷粉体粒径细小,组分均匀性高,具有一定的成

型性能,利于后续陶瓷的成型烧结。

[0020] 2、本发明制备透明陶瓷采用的烧结方法可有效避免组分中Ga<sup>3+</sup>组分的挥发,保证了陶瓷的结构完整。预烧获得合适的晶粒尺寸,将大部分气孔排除。以便于后续HIP处理可以将气孔去除,陶瓷进一步致密化。

### 附图说明

- [0021] 图1是实施例1制备的Zn(Ga<sub>0.995</sub>Cr<sub>0.005</sub>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>纳米粉体的XRD图谱;  
图2是实施例1制备的Zn(Ga<sub>0.995</sub>Cr<sub>0.005</sub>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>纳米粉体的SEM形貌照片;  
图3是实施例1制备的Zn(Ga<sub>0.995</sub>Cr<sub>0.005</sub>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>透明陶瓷的实物照片;  
图4是实施例1制备的Zn(Ga<sub>0.995</sub>Cr<sub>0.005</sub>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>透明陶瓷(厚度为1.3mm)的直线透过率曲线;  
图5是实施例1制备的Zn(Ga<sub>0.995</sub>Cr<sub>0.005</sub>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>透明陶瓷的激发和发射光谱;  
图6是实施例1制备的Zn(Ga<sub>0.995</sub>Cr<sub>0.005</sub>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>透明陶瓷的余辉衰减曲线;  
图7是实施例6制备的Zn(Ga<sub>0.995</sub>Bi<sub>0.005</sub>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>透明陶瓷(厚度为1.3mm)的直线透过率曲线;  
图8是实施例7制备的Zn(Ga<sub>0.98</sub>Dy<sub>0.02</sub>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>透明陶瓷的实物照片;  
图9是实施例7制备的Zn(Ga<sub>0.98</sub>Dy<sub>0.02</sub>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>透明陶瓷(厚度为1.3mm)的直线透过率曲线;  
图10是实施例7制备的Zn(Ga<sub>0.98</sub>Dy<sub>0.02</sub>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>透明陶瓷的发射光谱;  
图11是实施例7制备的Zn(Ga<sub>0.98</sub>Dy<sub>0.02</sub>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>透明陶瓷的余辉衰减曲线。

### 具体实施方式

[0022] 以下结合附图和下述实施方式进一步说明本发明,应理解,下述实施方式仅用于说明本发明,而非限制本发明。

[0023] 本发明先通过共沉淀法制备得到分散性能较好的Zn(Ga<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(M为Cr<sup>3+</sup>、Eu<sup>3+</sup>、Dy<sup>3+</sup>或Bi<sup>3+</sup>中的一种)纳米粉体,再采用预烧结和热等静压烧结相结合作为烧结工艺制备得到ZnGa<sub>2</sub>O<sub>4</sub>基透明陶瓷。本方法可得到烧结活性好的纳米原料粉体,后续热等静压烧结工艺有效排出陶瓷内部的残余气孔,从而提高透明陶瓷的光学质量,与此同时材料的长余辉性能也得以保留。本发明首次制备出镓酸锌长余辉透明陶瓷,且其在可见光波段具有国内最高的直线透过率。

[0024] 以下示例性地说明本发明所述尖晶石型镓酸锌长余辉发光透明陶瓷粉体的制备方法,包括:

[0025] 配置金属离子混合溶液。分别配置含有金属离子Zn<sup>2+</sup>、Ga<sup>3+</sup>、M(M包括Cr<sup>3+</sup>、Eu<sup>3+</sup>、Bi<sup>3+</sup>、Dy<sup>3+</sup>等)的金属离子盐溶液,然后按照Zn(Ga<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>4</sub>(M为Cr<sup>3+</sup>、Eu<sup>3+</sup>、Dy<sup>3+</sup>或Bi<sup>3+</sup>中的一种)的化学计量配比量取溶液,均匀搅拌混合后得到金属离子混合溶液。

[0026] 金属离子混合离子溶液与沉淀剂溶液滴定,得到沉淀液。将金属离子混合溶液加入含有分散剂的沉淀剂溶液中,或将含有分散剂沉淀剂溶液加入金属离子混合溶液中,充分搅拌后得到沉淀液。将金属离子混合溶液加入含有分散剂的沉淀剂溶液方式得到的前驱体中Zn、Ga元素分布均匀,是一种优选的方式。

[0027] 陈化、洗涤、干燥。滴定结束后,将沉淀液在0~30℃下陈化不超过30小时。可采用去离子水和无水乙醇对沉淀物进行洗涤,去离子水洗涤次数1~5次,无水乙醇洗涤次数1~5次。将洗涤后的沉淀物在30~150℃下干燥10~100小时,所述干燥方式包括但不限于烘箱干燥、微波干燥和冷冻干燥。

[0028] 煅烧。前驱体可在700~1300℃下煅烧0.1~24小时,所述煅烧气氛包括但不限于空气、氢气、氨气、氩气、氧气或混合气,可以利用不同气氛进行多次煅烧,还可以将粉体成型后再进行煅烧。

[0029] 以下示例性地说明本发明所述尖晶石型镓酸锌长余辉发光透明陶瓷的制备方法,包括:

[0030] 成型。所述的成型方式包括但不限于干压、冷等静压、流延成型、注浆成型、凝胶注模或电泳沉积,亦可将多种成型方法结合,如采用干压成型结合冷等静压成型。

[0031] 预烧结。将上述镓酸锌纳米陶瓷粉体成型制成陶瓷素坯,进行预烧结。所述预烧结的方式可为空气气氛烧结、氧气气氛烧结、热压烧结、氨气气氛烧结,氢气气氛烧结和氩气气氛烧结中的一种;所述预烧结的温度为900~1500℃,时间为0.1~100小时。

[0032] 静等压烧结。将所得陶瓷素坯进行预烧结后于900~1500℃下热等静压烧结,压力为20~250MPa,时间为0.1~50小时,最终得到尖晶石型镓酸锌基长余辉发光透明陶瓷。

[0033] 下面进一步例举实施例以详细说明本发明。同样应理解,以下实施例只用于对本发明进一步说明,不能理解为对本发明保护范围的限制,本领域的技术人员根据本发明的上述内容做出的一些非本质的改进和调整均属于本发明的保护范围。

[0034] 实施例1

[0035] 按 $Zn(Ga_{0.995}Cr_{0.005})_2O_4$ 的化学组成,分别量取67.8mL浓度为1.4731mol/L的 $Zn(NO_3)_2$ 溶液、131.1mL浓度为1.5171mol/L的 $Ga(NO_3)_3$ 溶液和2.0mL浓度为0.4898mol/L的 $Cr(NO_3)_3$ 溶液倒入烧杯中,先加入少量去离子水均匀混合,最后加入去离子水定容到400mL。然后配制650mL浓度为0.5mol/L的碳酸铵沉淀剂溶液,该溶液抽滤后取600mL,并加入26.30g的硫酸铵作为分散剂。将金属离子混合溶液以20mL/min的滴速逐滴滴进碳酸铵沉淀剂中并充分搅拌,当金属离子溶液停止滴定后,继续搅拌10min,在25℃下陈化1小时。陈化后的浆料用去离子水洗涤2次,无水乙醇洗涤2次,洗涤后的沉淀物在烘箱中70℃干燥36h,干燥后的粉体过200目筛得到前驱体粉体。将前驱体粉体于空气中900℃煅烧4小时得到 $Zn(Ga_{0.995}Cr_{0.005})_2O_4$ 纳米粉体。将 $Zn(Ga_{0.995}Cr_{0.005})_2O_4$ 纳米粉体干压成型后冷等静压,于马弗炉中空气预烧,空气预烧的保温温度为1200℃,保温时间为5h。预烧结后的陶瓷样品再进行热等静压烧结处理,热等静压的保温温度为1100℃,保温时间为3h,炉内氩气氛压力为250MPa。最终将样品双面抛光得到 $Zn(Ga_{0.995}Cr_{0.005})_2O_4$ 透明陶瓷,本发明制备的透明陶瓷与长余辉粉体或长余辉玻璃进行比较,很显然透明陶瓷的力学性能是远优于玻璃和粉末的。

[0036] 图1是本发明实施例1中制备的 $Zn(Ga_{0.995}Cr_{0.005})_2O_4$ 纳米粉体的XRD图谱,可以看出粉体中没有第二相存在。

[0037] 图2是实施例1中制备的 $Zn(Ga_{0.995}Cr_{0.005})_2O_4$ 纳米粉体的SEM图谱,可以看出粉体的分散性能较好,没有明显的团聚现象,平均颗粒尺寸为30~40nm,通过BET测试方法测得其比表面积为22.869m<sup>2</sup>/g。

[0038] 图3是实施例1制备的 $Zn(Ga_{0.995}Cr_{0.005})_2O_4$ 透明陶瓷的实物照片,能够清晰看到样

品底下的英文字母,说明得到的 $Zn(Ga_{0.995}Cr_{0.005})_2O_4$ 陶瓷具有较高的光学透过率。

[0039] 图4是实施例1制备的 $Zn(Ga_{0.995}Cr_{0.005})_2O_4$ 透明陶瓷的直线透过率曲线(厚度为1.3mm),在800nm波段范围内的直线透过率大于65%。

[0040] 图5是实施例1制备的 $Zn(Ga_{0.995}Cr_{0.005})_2O_4$ 透明陶瓷的激发发射光谱, $Zn(Ga_{0.995}Cr_{0.005})_2O_4$ 透明陶瓷陶瓷可以被紫外光和可见光有效激发,产生700nm为峰值的红光及近红外窄带发射。

[0041] 图6是实施例1制备的 $Zn(Ga_{0.995}Cr_{0.005})_2O_4$ 透明陶瓷的余辉衰减曲线,用1000lx的光源激发 $Zn(Ga_{0.995}Cr_{0.005})_2O_4$ 透明陶瓷,15分钟后停止激发,陶瓷初始余辉亮度大于 $10\text{mcd}/\text{m}^2$ ,30min后余辉亮度仍然大于人眼可辩别的最低亮度 $0.32\text{mcd}/\text{m}^2$ 。

[0042] 实施例2

[0043] 按 $Zn(Ga_{0.999}Cr_{0.001})_2O_4$ 化学组成,分别量取65.6mL浓度为 $1.5228\text{mol}/\text{L}$ 的 $Zn(NO_3)_2$ 溶液、131.6mL浓度为 $1.5171\text{mol}/\text{L}$ 的 $Ga(NO_3)_3$ 溶液和0.4mL浓度为 $0.4898\text{mol}/\text{L}$ 的 $Cr(NO_3)_3$ 溶液倒入烧杯中,先加入少量去离子水均匀混合,最后加入去离子水定容到400mL。然后配制650ml浓度为 $0.5\text{mol}/\text{L}$ 的碳酸铵沉淀剂溶液,该溶液抽滤后取600mL,并加入26.29g的硫酸铵作为分散剂。将金属离子混合溶液以 $20\text{mL}/\text{min}$ 的滴速逐滴滴进碳酸铵沉淀剂中并充分搅拌,当金属离子溶液停止滴定后,继续搅拌10min,在 $25^\circ\text{C}$ 下陈化1小时。陈化后的浆料用去离子水洗涤2次,无水乙醇洗涤2次,洗涤后的沉淀物在烘箱中 $70^\circ\text{C}$ 干燥36h,干燥后的粉体过200目筛得到前驱体粉体。将前驱体粉体于空气中 $900^\circ\text{C}$ 煅烧4小时得到 $Zn(Ga_{0.999}Cr_{0.001})_2O_4$ 纳米粉体。将 $Zn(Ga_{0.999}Cr_{0.001})_2O_4$ 纳米粉体干压成型后冷等静压,于马弗炉中空气预烧,空气预烧的保温温度为 $1150^\circ\text{C}$ ,保温时间为5h。预烧结后的陶瓷样品再进行热等静压烧结处理,热等静压的保温温度为 $1100^\circ\text{C}$ ,保温时间为3h,炉内氩气氛压力为250MPa。最终将样品双面抛光得到 $Zn(Ga_{0.999}Cr_{0.001})_2O_4$ 透明陶瓷。

[0044] 实施例3

[0045] 按 $Zn(Ga_{0.9975}Cr_{0.0025})_2O_4$ 的化学组成,分别量取65.6mL浓度为 $1.5171\text{mol}/\text{L}$ 的 $Zn(NO_3)_2$ 溶液、131.5mL浓度为 $1.5171\text{mol}/\text{L}$ 的 $Ga(NO_3)_3$ 溶液和1.0mL浓度为 $0.4898\text{mol}/\text{L}$ 的 $Cr(NO_3)_3$ 溶液倒入烧杯中,先加入少量去离子水均匀混合,最后加入去离子水定容到400mL。然后配制650mL浓度为 $0.6\text{mol}/\text{L}$ 的碳酸铵沉淀剂溶液,并加入26.30g的硫酸铵作为分散剂。将金属离子混合溶液以 $20\text{mL}/\text{min}$ 的滴速逐滴滴进碳酸铵沉淀剂中并充分搅拌,当金属离子溶液停止滴定后,继续搅拌10min,在 $25^\circ\text{C}$ 下陈化2小时。陈化后的浆料用去离子水洗涤2次,无水乙醇洗涤2次,洗涤后的沉淀物在烘箱中 $70^\circ\text{C}$ 干燥24h,干燥后的粉体过200目筛得到前驱体粉体。将前驱体粉体于空气中 $900^\circ\text{C}$ 煅烧4小时得到 $Zn(Ga_{0.9975}Cr_{0.0025})_2O_4$ 纳米粉体。将 $Zn(Ga_{0.9975}Cr_{0.0025})_2O_4$ 纳米粉体干压成型后冷等静压,于马弗炉中空气预烧,空气预烧的保温温度为 $1150^\circ\text{C}$ ,保温时间为5h。预烧结后的陶瓷样品再进行热等静压烧结处理,热等静压的保温温度为 $1100^\circ\text{C}$ ,保温时间为3h,炉内氩气氛压力为250MPa。最终将样品双面抛光得到 $Zn(Ga_{0.9975}Cr_{0.0025})_2O_4$ 透明陶瓷。

[0046] 实施例4

[0047] 按 $Zn(Ga_{0.99}Cr_{0.01})_2O_4$ 的化学组成,分别量取67.8mL浓度为 $1.4731\text{mol}/\text{L}$ 的 $Zn(NO_3)_2$ 溶液、130.5mL浓度为 $1.5171\text{mol}/\text{L}$ 的 $Ga(NO_3)_3$ 溶液和4.0mL浓度为 $0.4898\text{mol}/\text{L}$ 的 $Cr(NO_3)_3$ 溶液倒入烧杯中,先加入少量去离子水均匀混合,最后加入去离子水定容到400mL。然后配

制650mL浓度为0.5mol/L的碳酸铵沉淀剂溶液,并加入26.30g的硫酸铵作为分散剂。将金属离子混合溶液以20mL/min的滴速逐滴滴进碳酸铵沉淀剂中并充分搅拌,当金属离子溶液停止滴定后,继续搅拌5min,在25℃下陈化1小时。陈化后的浆料用去离子水洗涤2次,无水乙醇洗涤2次,洗涤后的沉淀物在烘箱中70℃干燥36h,干燥后的粉体过200目筛得到前驱体粉体。将前驱体粉体于空气中900℃煅烧4小时得到 $Zn(Ga_{0.99}Cr_{0.01})_2O_4$ 纳米粉体。将 $Zn(Ga_{0.99}Cr_{0.01})_2O_4$ 纳米粉体干压成型后冷等静压,于马弗炉中空气预烧,空气预烧的保温温度为1175℃,保温时间为5h。预烧后的陶瓷样品再进行热等静压烧结处理,热等静压的保温温度为1250℃,保温时间为3h,炉内氩气氛压力为200MPa。最终将样品双面抛光得到 $Zn(Ga_{0.99}Cr_{0.01})_2O_4$ 透明陶瓷。最终将样品双面抛光得到 $Zn(Ga_{0.99}Cr_{0.01})_2O_4$ 透明陶瓷。

#### [0048] 实施例5

[0049] 按 $Zn(Ga_{0.995}Eu_{0.005})_2O_4$ 的化学组成,分别量取65.6mL浓度为1.5228mol/L的 $Zn(NO_3)_2$ 溶液、131.1mL浓度为1.5171mol/L的 $Ga(NO_3)_3$ 溶液和0.9mL浓度为1.0136mol/L的 $Eu(NO_3)_3$ 溶液倒入烧杯中,先加入少量去离子水均匀混合,最后加入去离子水定容到400mL。然后配制650ml浓度为0.45mol/L的氨水沉淀剂溶液,并加入0.5g的柠檬酸铵作为分散剂。将金属离子混合溶液以20mL/min的滴速逐滴滴进碳酸铵沉淀剂中并充分搅拌,当金属离子溶液停止滴定后,继续搅拌10min,在25℃下陈化1小时。陈化后的浆料用去离子水洗涤2次,无水乙醇洗涤2次,洗涤后的沉淀物在烘箱中70℃干燥48h,干燥后的粉体过200目筛得到前驱体粉体。将前驱体粉体于空气中900℃煅烧4小时得到 $ZnGa_{1.99}Eu_{0.01}O_4$ 纳米粉体。 $ZnGa_{1.99}Eu_{0.01}O_4$ 纳米粉体干压成型后冷等静压,于马弗炉中空气预烧,空气预烧的保温温度为1100℃,保温时间为5h。预烧后的陶瓷样品再进行热等静压烧结处理,热等静压的保温温度为1000℃,保温时间为3h,炉内氩气氛压力为200MPa。最终将样品双面抛光得到 $Zn(Ga_{0.995}Eu_{0.005})_2O_4$ 透明陶瓷。

#### [0050] 实施例6

[0051] 按 $Zn(Ga_{0.995}Bi_{0.005})_2O_4$ 的化学组成,分别量取65.6mL浓度为1.5228mol/L的 $Zn(NO_3)_2$ 溶液、131.8mL浓度为1.5171mol/L的 $Ga(NO_3)_3$ 溶液和0.1mL浓度为0.5122mol/L的 $Bi(NO_3)_3$ 溶液倒入烧杯中,先加入少量去离子水均匀混合,最后加入去离子水定容到400mL。然后配制650ml浓度为0.5mol/L的碳酸铵沉淀剂溶液,并加入26.29g的硫酸铵作为分散剂。将金属离子混合溶液以20mL/min的滴速逐滴滴进碳酸铵沉淀剂中并充分搅拌,当金属离子溶液停止滴定后,继续搅拌10min,在25℃下陈化1.5小时。陈化后的浆料用去离子水洗涤3次,无水乙醇洗涤2次,洗涤后的沉淀物在烘箱中70℃干燥24h,干燥后的粉体过200目筛得到前驱体粉体。将前驱体粉体于空气中850℃煅烧3小时得到 $Zn(Ga_{0.995}Bi_{0.005})_2O_4$ 纳米粉体。将 $Zn(Ga_{0.995}Bi_{0.005})_2O_4$ 纳米粉体干压成型后冷等静压,于马弗炉中空气预烧,空气预烧的保温温度为1000℃,保温时间为3h。预烧后的陶瓷样品再进行热等静压烧结处理,热等静压的保温温度为1000℃,保温时间为3h,炉内氩气氛压力为200MPa。最终将样品双面抛光得到 $Zn(Ga_{0.995}Bi_{0.005})_2O_4$ 透明陶瓷。图7是实施例6制备的 $Zn(Ga_{0.995}Bi_{0.005})_2O_4$ 透明陶瓷(厚度为1.3mm)的直线透过率曲线。

#### [0052] 实施例7

[0053] 按 $Zn(Ga_{0.98}Dy_{0.02})_2O_4$ 的化学组成,分别量取65.6mL浓度为1.5228mol/L的 $Zn(NO_3)_2$ 溶液、129.1mL浓度为1.5171mol/L的 $Ga(NO_3)_3$ 溶液和13.8mL浓度为0.2882mol/L的 $Dy(NO_3)_3$

溶液倒入烧杯中,先加入少量去离子水均匀混合,最后加入去离子水定容到400mL。然后配制650mL浓度为0.5mol/L的碳酸铵沉淀剂溶液,并加入20g的硫酸铵作为分散剂。将金属离子混合溶液以20mL/min的滴速逐滴滴进碳酸铵沉淀剂中并充分搅拌,当金属离子溶液停止滴定后,继续搅拌10min,在25℃下陈化1小时。陈化后的浆料用去离子水洗涤2次,无水乙醇洗涤2次,洗涤后的沉淀物在烘箱中70℃干燥36h,干燥后的粉体过200目筛得到前驱体粉体。将前驱体粉体于空气中900℃煅烧4小时得到 $Zn(Ga_{0.98}Dy_{0.02})_2O_4$ 纳米粉体。将 $Zn(Ga_{0.98}Dy_{0.02})_2O_4$ 纳米粉体干压成型后冷等静压,于马弗炉中空气预烧,空气预烧的保温温度为1000℃,保温时间为5h。预烧结后的陶瓷样品再进行热等静压烧结处理,热等静压的保温温度为1000℃,保温时间为3h,炉内氩气氛压力为200MPa。最终将样品双面抛光得到 $Zn(Ga_{0.98}Dy_{0.02})_2O_4$ 透明陶瓷,其中Dy掺杂过量,Dy离子没有全部进入晶格。

[0054] 图8是实施例7制备的 $Zn(Ga_{0.98}Dy_{0.02})_2O_4$ 透明陶瓷的实物照片;图9是实施例7制备的 $Zn(Ga_{0.98}Dy_{0.02})_2O_4$ 透明陶瓷(厚度为1.3mm)的直线透过率曲线。图10是实施例7制备的 $Zn(Ga_{0.98}Dy_{0.02})_2O_4$ 透明陶瓷的发射光谱。图11是实施例7制备的 $Zn(Ga_{0.98}Dy_{0.02})_2O_4$ 透明陶瓷的余辉衰减曲线。

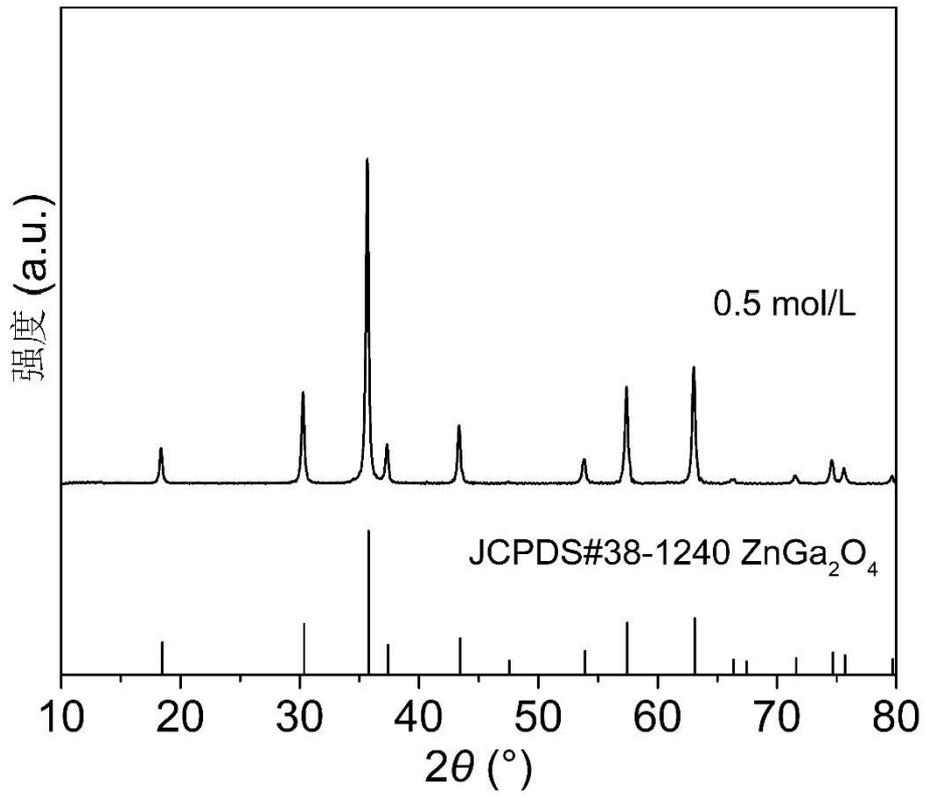


图 1

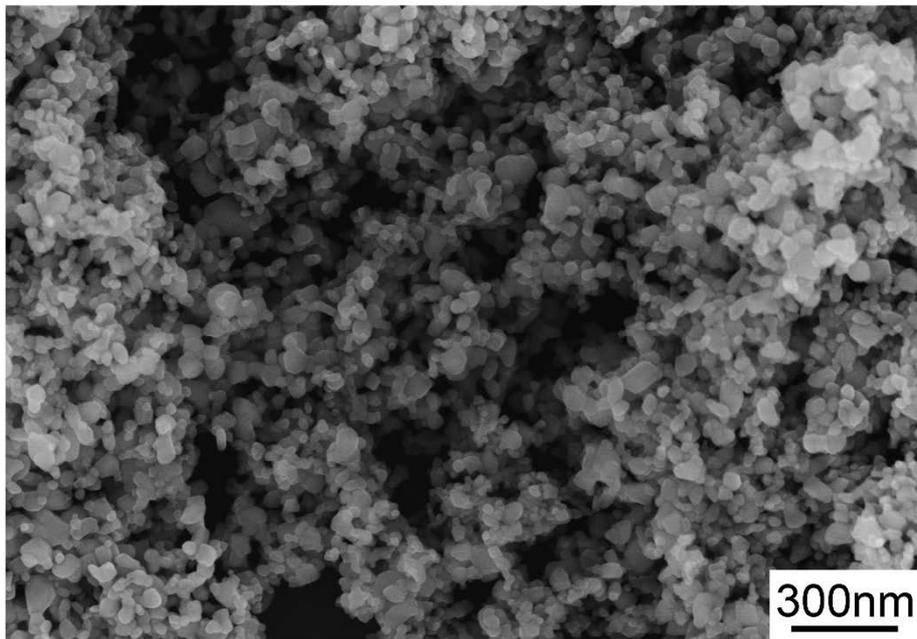


图 2

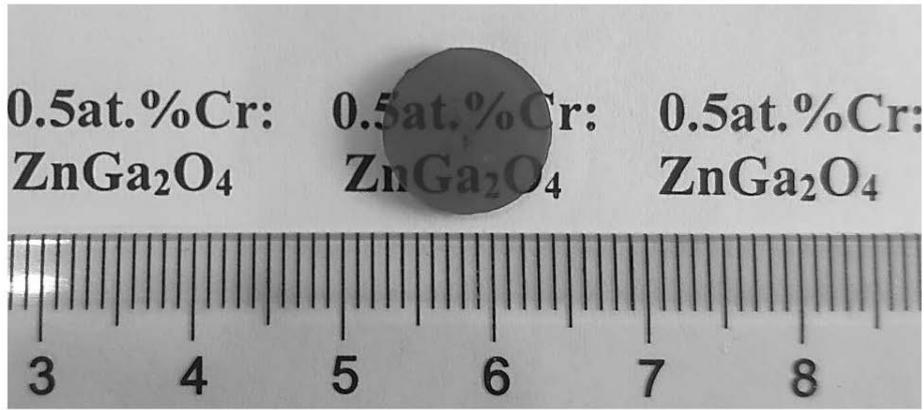


图 3

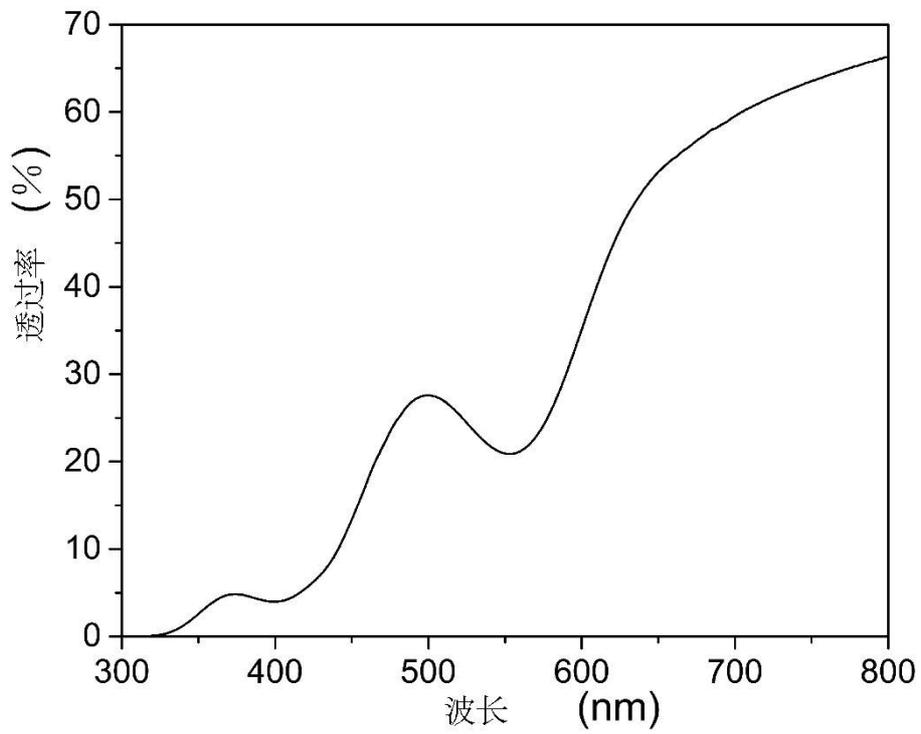


图 4

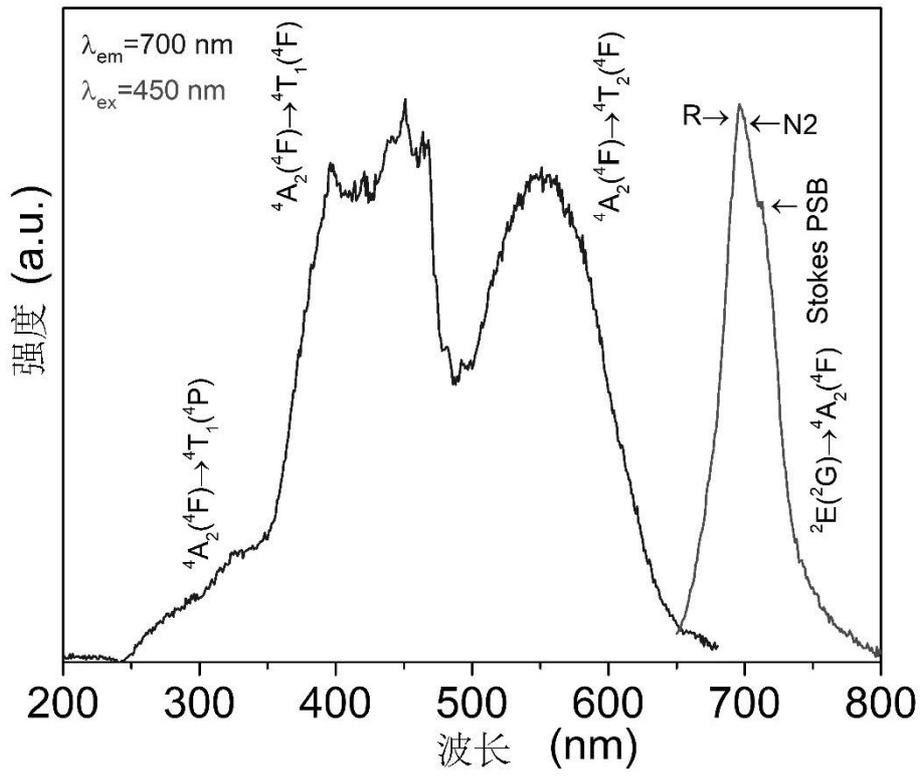


图 5

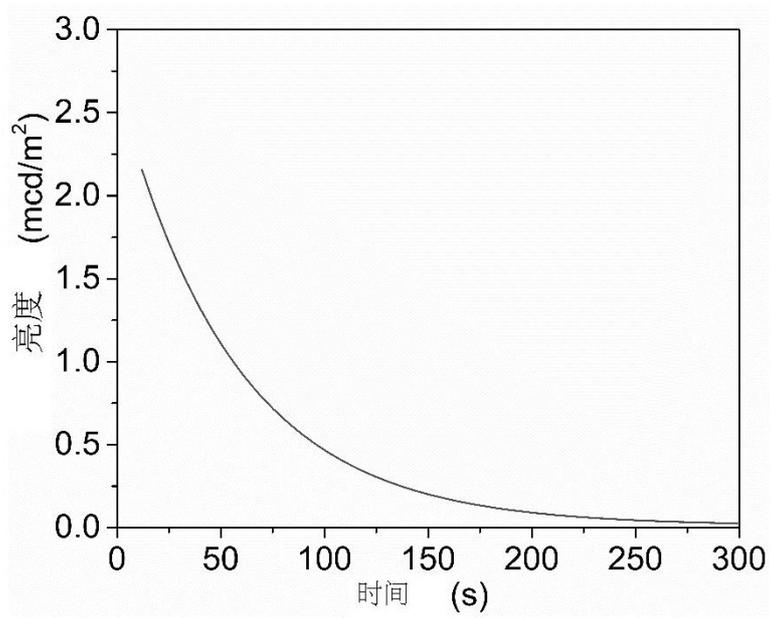


图 6

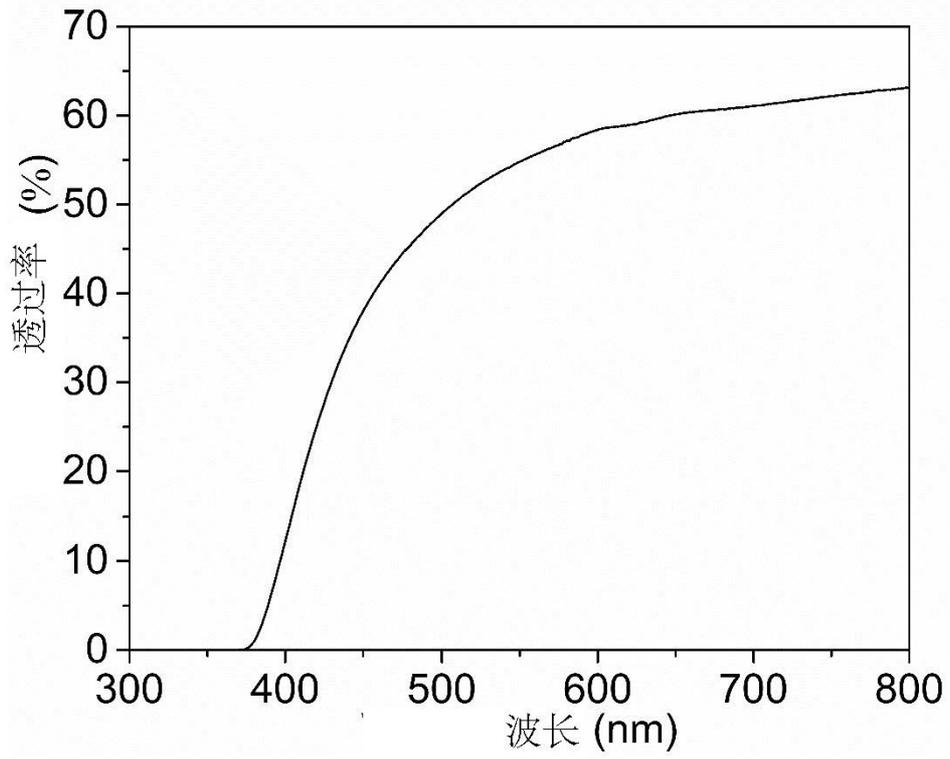


图 7

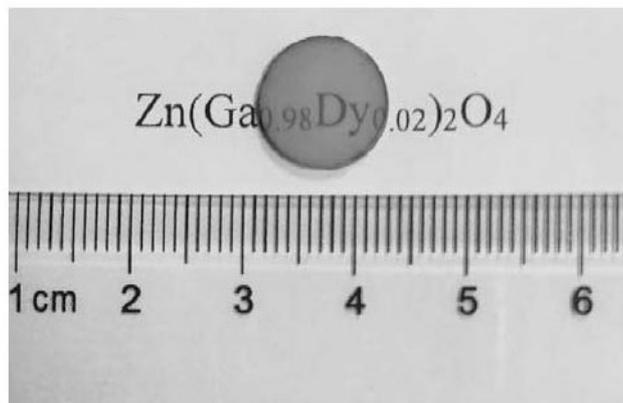


图 8

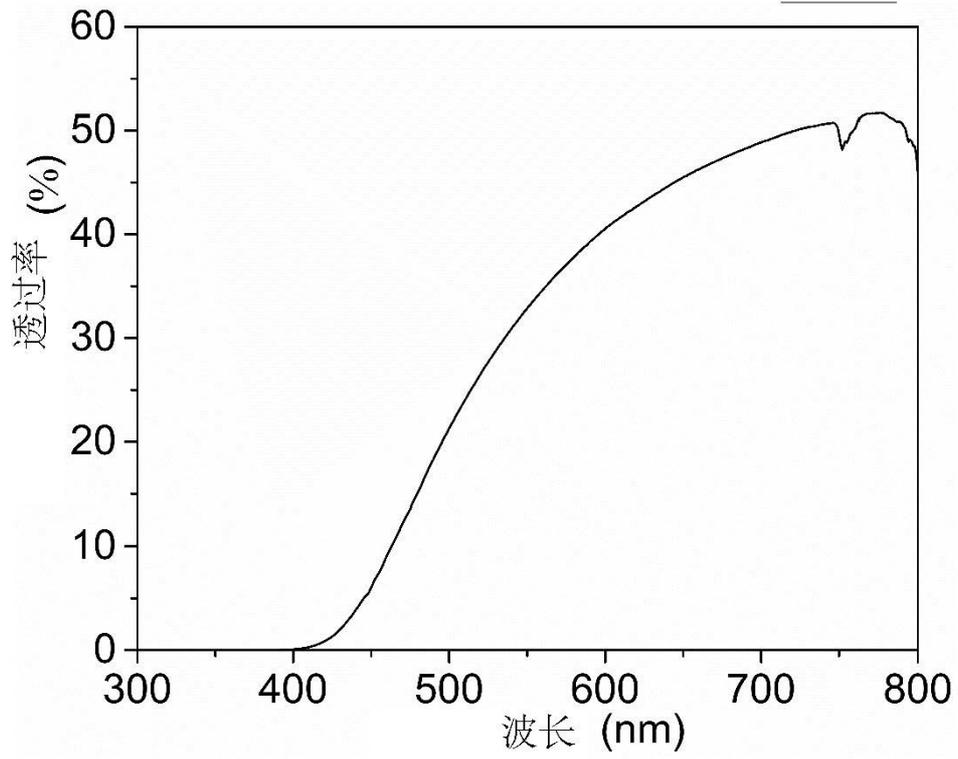


图 9

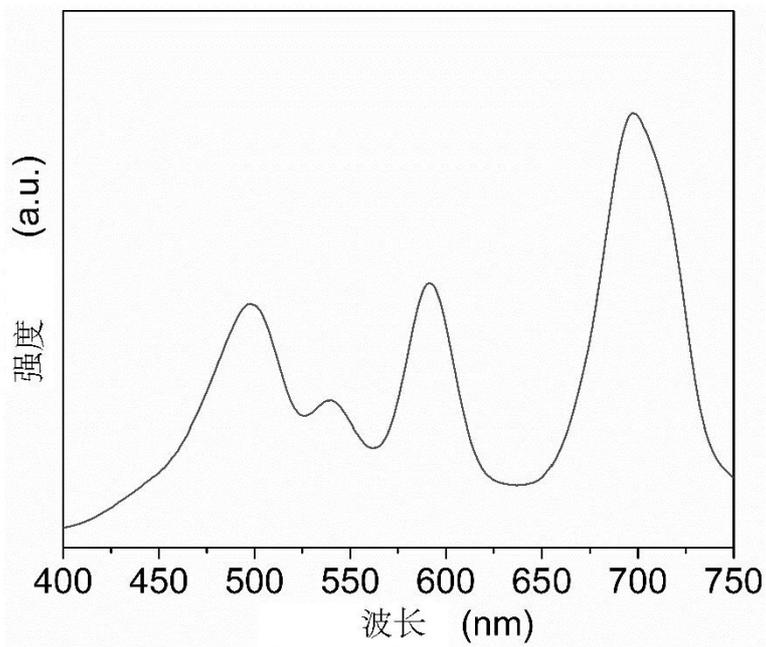


图 10

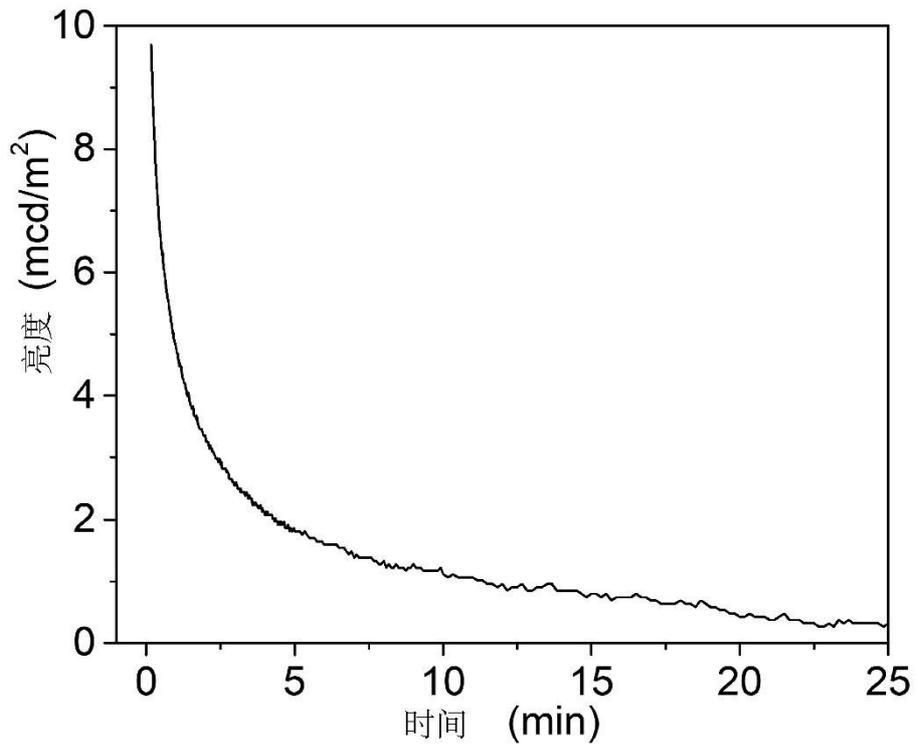


图 11