

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷

C09K 11/81

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 01141983.0

[43] 公开日 2002 年 3 月 6 日

[11] 公开号 CN 1338501A

[22] 申请日 2001.9.27 [21] 申请号 01141983.0
[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所
地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号
[72] 发明人 石春山 叶泽人 刘应亮
刘晓璐 臧春雨

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司
代理人 曹桂珍

权利要求书 2 页 说明书 5 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 稀土发光材料的制备方法

[57] 摘要

本发明属于稀土三基色发光材料制备的一种新方法。这些材料包括:铈和铽掺杂的硼磷酸钙及其铈敏化体系;铈和铽掺杂的硼铝磷酸钙及其铈敏化体系;铈和铽掺杂的氯氧硼磷酸钙及其铈敏化体系,反应温度为 850—950℃,反应时间为 3—5h;激活剂浓度: $x\text{Eu}^{3+}$ 中 $x=0.02—0.05$ 摩尔分数, $y\text{Tb}^{3+}$ 中 $y=0.001—0.01$ 摩尔分数;敏化剂浓度: $z\text{Ce}^{3+}$ 中 $z=0.001—0.01$ 摩尔分数。本发明提供的方法特点:合成稀土三基色荧光体只需一种基质、二种稀土激活离子(Eu^{3+} 、 Tb^{3+})、不需任何还原剂,只通过 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 之间电子转移产生蓝光发射的 Eu^{2+} 、空气中合成。铈离子(Ce^{3+})有很好敏化效果。

ISSN 1008-4274

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 稀土发光材料的制备方法, 其特征在于选择稀土铕(Eu)和铽(Tb)共掺的(1)硼磷酸钙及其铈(Ce)敏化体系, 化学表达式为 $\text{CaBPO}_5:x\text{Eu}, y\text{Tb}$ 和 $\text{CaBPO}_5:x\text{Eu}, y\text{Tb}, z\text{Ce}$; (2)硼铝磷酸钙及其铈(Ce)敏化体系, 化学表达式为 $\text{CaAl}_r\text{B}_{1-r}\text{PO}_5:x\text{Eu}, y\text{Tb}$ 和 $\text{CaAl}_r\text{B}_{1-r}\text{PO}_5:x\text{Eu}, y\text{Tb}, z\text{Ce}$, 其中 r 为摩尔量, $r=0.5-0.8$; (3)氯氧硼磷酸钙及其铈(Ce)敏化体系, 化学表达式为 $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}:x\text{Eu}, y\text{Tb}$ 和 $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl}:x\text{Eu}, y\text{Tb}, z\text{Ce}$; 上述各体系中 x, y, z 均为摩尔量, 分别是 $x=0.02-0.05, y=0.001-0.01, z=0.001-0.01$; 原料研混后空气中 $850-950^\circ\text{C}$ 固相反应 3-5h; 冷却得到的产物为白色粉末。

2. 如权利要求 1 所述的稀土发光材料的制备方法, 其特征在于选择稀土铕(Eu)和铽(Tb)共掺的硼磷酸钙及其铈(Ce)敏化体系, 化学表达式为 $\text{CaBPO}_5:x\text{Eu}, y\text{Tb}$ 和 $\text{CaBPO}_5:x\text{Eu}, y\text{Tb}, z\text{Ce}$; 其中 x, y, z 均为摩尔量, 分别是 $x=0.02-0.05, y=0.001-0.01, z=0.001-0.01$ 。

3. 如权利要求 1 所述的稀土发光材料的制备方法, 其特征在于选择硼铝磷酸钙及其铈(Ce)敏化体系, 化学表达式为 $\text{CaAl}_r\text{B}_{1-r}\text{PO}_5:x\text{Eu}, y\text{Tb}$ 和 $\text{CaAl}_r\text{B}_{1-r}\text{PO}_5:x\text{Eu}, y\text{Tb}, z\text{Ce}$ 其中 x, y, z 均为摩尔量, 分别是 $x=0.02-0.05, y=0.001-0.01, z=0.001-0.01$; r 为摩尔量, $r=0.5-0.8$ 。

4. 如权利要求 1 所述的稀土发光材料的制备方法, 其特征在于

选择氯氧硼酸钙及其铈 (Ce) 敏化体系, 化学表达式为 $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl} : x\text{Eu}, y\text{Tb}$ 和 $\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl} : x\text{Eu}, y\text{Tb}, z\text{Ce}$, 其中 x, y, z 均为摩尔量, 分别是 $x=0.02-0.05, y=0.001-0.01, z=0.001-0.01$ 。

说明书

稀土发光材料的制备方法

技术领域：本发明属于稀土三基色发光材料制备的一种新方法。

背景技术：1974年荷兰飞利浦公司 J. M. P. J. Verstegen 在美国电化学会志 (J. Electrochem. Soc. 121 卷, 1627 页) 上最先报道了稀土三基色荧光体的合成技术, 即在不同条件下分别合成出发红光的 $(Y, Eu)_2O_3$, 发绿光的 $(Tb, Ce)MgAl_{11}O_{19}$ 及发兰光的 $(Ba, Eu)Mg_2Al_{16}O_{27}$ 荧光粉, 然后将三种粉按一定比例混合制成符合要求的稀土三基色发光材料, 其中产生兰光发射的稀土离子 Eu^{2+} 必须采用特殊手段由 Eu^{3+} 还原获得。制备工艺复杂, 但这一方法却一直沿用至今。

发明内容：本发明的目的是提供一种稀土发光材料的制备方法, 该方法工艺过程简单、不需还原剂, 环境清洁。

基于“电子组态具有共轭性的一对稀土离子, 在一定条件下可以实现电子转移而产生价态异常变化”的理论。 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 是一对电子组态具有共轭性的稀土离子, 在一定基质中会有下列平衡存在： $Eu^{3+}+Tb^{3+}=Eu^{2+}+Tb^{4+}$ 。因此, 在一种基质中发红光的 Eu^{3+} 、发绿光的 Tb^{3+} 和发兰光的 Eu^{2+} 三种离子可共存并形成三基色发光, Tb^{4+} 不发光。此外, Ce^{3+} 和 Eu^{3+} 也是一对共轭稀土离子, 在一定基质中也存在下列平衡： $Eu^{3+}+Ce^{3+}=Eu^{2+}+Ce^{4+}$, 所以在上述稀土三基色荧光体系中再引入 Ce^{3+} ,

既可实现对 Tb^{3+} 发光的敏化, 又能调节 Eu^{3+} 和 Eu^{2+} 浓度。

本发明选择稀土铕 (Eu) 和铽 (Tb) 共掺的 (1) 硼磷酸钙及其铈 (Ce) 敏化体系, 化学表达式为 $CaBPO_5:xEu, yTb$ 和 $CaBPO_5:xEu, yTb, zCe$; (2) 硼铝磷酸钙及其铈 (Ce) 敏化体系, 化学表达式为 $CaAl_rB_{1-r}PO_5:xEu, yTb$ 和 $CaAl_rB_{1-r}PO_5:xEu, yTb, zCe$ 其中 $r=0.5-0.8$; (3) 氯氧硼酸钙及其铈 (Ce) 敏化体系, 化学表达式为 $Ca_2B_5O_9Cl:xEu, yTb$ 和 $Ca_2B_5O_9Cl:xEu, yTb, zCe$; 上述各体系中 x, y, z 均为摩尔量, 分别是 $x=0.02-0.05, y=0.001-0.01, z=0.001-0.01$, 原料研混后空气中 $850-950^\circ C$ 固相反应 3-5h; 冷却得到的产物为白色粉末。365nm 或 254nm 紫外光激发得 611 或 614nm、544 或 545nm、402 或 430nm 三种发射波长共存的稀土三基色荧光体。

本发明合成稀土三基色荧光体只需一种基质化合物, 不需三种; 只掺两种稀土激活离子: Eu^{3+} 和 Tb^{3+} , 不掺三种; 蓝光发射的 Eu^{2+} , 通过 Eu^{3+} 和 Tb^{3+} 之间电子转移得到, 不需要任何还原剂; 空气中合成。方法工艺简单, 无环境污染。Ce³⁺敏化效果好。

具体实施方式:

实施例 1:

$CaBPO_5:xEu, yTb$ 体系合成

Eu_2O_3, Tb_4O_7 纯度均为 99.99% (上海跃龙), $CaCO_3, B_2O_3, (NH_4)_2HPO_4$ 均为分析纯 (北京化工厂), 按化学计量比称取各原料, Eu^{3+} 掺入量为 0.05 摩尔分数, Tb^{3+} 为 0.01 摩尔分数, $(NH_4)_2HPO_4$ 过量 10%, 玛瑙乳钵中研

混, 置于硅碳管炉中加热到 300℃, 预烧 20min, 继续于 900℃ 下灼烧 5h, 冷却至室温, 产物为白色粉末, 经 X 射线粉末衍射鉴定结构。365nm 和 254nm 激发, Eu^{3+} , Tb^{3+} 和 Eu^{2+} 的发射峰分别位于 611nm, 544nm 和 402nm, 365nm 激发比 254nm 激发, 发射强度大。

实施例 2

$\text{CaBPO}_5: x\text{Eu}, y\text{Tb}, z\text{Ce}$ 体系合成

CeO_2 , Eu_2O_3 , Tb_4O_7 纯度均为 99.99% (上海跃龙), CaCO_3 , B_2O_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 均为分析纯 (北京化工厂), 按化学计量比称取各原料, Eu^{3+} 掺入量为 0.05 摩尔分数, Tb^{3+} 为 0.01 摩尔分数, Ce^{3+} 掺入量为 0.01 摩尔分数, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 过量 10%, 玛瑙乳钵中研混, 置于硅碳管炉中加热到 300℃, 预烧 20min, 继续于 900℃ 下灼烧 5h, 冷却至室温, 产物为白色粉末, 经 X 射线粉末衍射鉴定结构。365nm 和 254nm 激发, Eu^{3+} , Tb^{3+} 和 Eu^{2+} 的发射峰分别位于 611nm, 544nm 和 402nm。与实施例 1 比, Tb^{3+} 和 Eu^{2+} 发射强度增强。

实施例 3

$\text{CaAl}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{PO}_5: x\text{Eu}, y\text{Tb}$ 体系合成

Eu_2O_3 , Tb_4O_7 纯度均 99.99% (上海跃龙), CaCO_3 , Al_2O_3 , B_2O_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 均为分析纯 (北京化工厂), 按化学计量比称取各原料。 Eu^{3+} 掺入量为 0.02 摩尔分数, Tb^{3+} 为 0.005 摩尔分数, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 过量 10%。玛瑙乳钵中研混, 置于硅碳管炉中加热到 300℃, 预烧 20min, 继续于 950℃ 下灼烧 5h, 冷却至室温。产物为白色粉末, 经 X 射线粉末衍射鉴定结构。

365nm 和 254nm 激发, Eu^{3+} , Tb^{3+} 和 Eu^{2+} 的发射峰分别位于 611nm, 544nm 和 430nm. 365nm 激发, 发射强度大。

实施例 4

$\text{CaAl}_{0.8}\text{B}_{0.2}\text{PO}_5:\text{xEu}, \text{yTb}, \text{zCe}$ 体系合成

CeO_2 , Eu_2O_3 , Tb_4O_7 纯度均 99.99% (上海跃龙), CaCO_3 , Al_2O_3 , B_2O_3 , $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 均为分析纯(北京化工厂), 按化学计量比称取各原料。 Eu^{3+} 掺入量为 0.02 摩尔分数, Tb^{3+} 为 0.005 摩尔分数, Ce^{3+} 掺入量为 0.001 摩尔分数, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 过量 10%。玛瑙乳钵中研混, 置于硅碳管炉中加热到 300℃, 预烧 20min, 继续于 950℃ 下灼烧 5h, 冷却至室温, 产物为白色粉末。经 X 射线粉末衍射鉴定结构。365nm 和 254nm 激发, Eu^{3+} , Tb^{3+} 和 Eu^{2+} 的发射峰分别位于 611nm, 544nm 和 430nm。与实施例 3 比, Tb^{3+} 和 Eu^{2+} 发射强度增强。

实施例 5

$\text{Ca}_2\text{B}_6\text{O}_9\text{Cl}:\text{xEu}, \text{yTb}$ 体系合成

Eu_2O_3 , Tb_4O_7 纯度为 99.99% (上海跃龙), CaCO_3 , H_3BO_3 , $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为分析纯(北京化工厂), 按化学计量比分别称取各种原料。 Eu^{3+} 掺入量为 0.04 摩尔分数, Tb^{3+} 为 0.01 摩尔分数, 玛瑙乳钵中研混, 置于硅碳管炉中加热到 300℃, 预烧 20min, 继续于 850℃ 下灼烧 3h, 冷却至室温, 产物为白色粉末。经 X 射线粉末衍射鉴定结构。365nm 和 254nm 激发, Eu^{3+} , Tb^{3+} 和 Eu^{2+} 的发射峰分别位于 614nm, 545nm 和 430nm。365nm 激发, 发射强度大。

实施例 6

$\text{Ca}_2\text{B}_5\text{O}_9\text{Cl} : x\text{Eu}, y\text{Tb}, z\text{Ce}$ 体系合成

CeO_2 , Eu_2O_3 , Tb_4O_7 纯度为 99.99% (上海跃龙), CaCO_3 , H_3BO_3 , $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 为分析纯 (北京化工厂), 按化学计量比分别称取各种原料。 Eu^{3+} 掺入量为 0.04 摩尔分数, Tb^{3+} 为 0.01 摩尔分数, Ce^{3+} 掺入量为 0.005 摩尔分数, 玛瑙乳钵中研混, 置于硅碳管炉中加热到 300°C , 预烧 20min, 继续于 850°C 下灼烧 3h, 冷却至室温, 产物为白色粉末。经 X 射线粉末衍射鉴定结构。365nm 和 254nm 激发, Eu^{3+} , Tb^{3+} 和 Eu^{2+} 的发射峰分别位于 614nm, 545nm 和 430nm。365nm 激发, 发射强度大。与实施例 5 比, Tb^{3+} 和 Eu^{2+} 发射强度增强。