

[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 02116461.4

[43] 公开日 2002 年 10 月 16 日

[11] 公开号 CN 1374367A

[22] 申请日 2002.4.5 [21] 申请号 02116461.4
 [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 洪广言 曾小青 吴雪艳
 尤洪鹏 彭桂芳 韩彦红

权利要求书 1 页 说明书 7 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 真空紫外激发的高色纯度磷钒酸钪红色
荧光粉

[57] 摘要

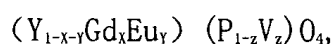
本发明属于真空紫外激发的高色纯度磷钒酸钪红色
 荧光粉及其制备方法。红色荧光粉的化学式为：
 $(Y_{1-x-y}Gd_xEu_y)(P_{1-z}V_z)O_4$ ，其中 $0 \leq x \leq 0.6$ ， $0.03 \leq$
 $y \leq 0.06$ ， $0.3 < z \leq 0.6$ 所用的原料为： Y_2O_3 （纯度 99.
 99%）， Eu_2O_3 （99.99%）， Gd_2O_3 （99.99%）， NH_4VO_3 （分
 析纯）， $NH_4H_2PO_4$ （分析纯）， H_3BO_3 （优级纯）。制得的
 荧光粉在 147nm 或 172nm 的真空紫外线辐照下，发出
 较强的红光，主发射波长均在 619nm，有较高的色纯度。
 其发光强度也远优于 $Y_2O_3:Eu$ ，而与 $(YGd)BO_3:Eu$
 相同。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

权 利 要 求 书

1. 一种真空紫外激发的高色纯度磷钒酸钪红色荧光粉,其特征在于化学式为:



其中 $0 \leq X \leq 0.6$, $0.03 \leq Y \leq 0.06$, $0.3 < Z \leq 0.6$

所用的原料为: Y_2O_3 (纯度 99.99%), Eu_2O_3 (99.99%), Gd_2O_3 (99.99%),
 NH_4VO_3 (分析纯), $NH_4H_2PO_4$ (分析纯), H_3BO_3 (优级纯)。

2. 如权利要求 1 所述的真空紫外激发的高色纯度磷钒酸钪红色荧光粉,其特征在于荧光粉在 147nm 或 172nm 的真空紫外线辐照下,主发射波长为 619nm。

3. 一种真空紫外激发的高色纯度磷钒酸钪红色荧光粉的制备方法,其特征在于按化学组成 $(Y_{1-x-y}Gd_xEu_y)(P_{1-z}V_z)O_4$ 的摩尔比精确称取所用的原料,并加入重量比为 0.4%~5%的助熔剂 H_3BO_3 ,研细,于室温下以 5~15°C/分的速率加热至 500~700°C,并保温 0~5 小时;然后以 5°C/分的速率加热至 1100°C~1400°C,保温 2~6 小时,自然冷却至室温,研细灼烧产物,再以 10°C/分的速率加热至 1100°C~1400°C,保温 2~4 小时,自然冷却至室温,此时灼烧产物为白色,经过筛制得掺钷磷钒酸钪红色荧光粉。

说 明 书

真空紫外激发的高色纯度磷钒酸钇红色荧光粉

技术领域：本发明属于真空紫外激发的高色纯度磷钒酸钇红色荧光粉及其制备方法。

背景技术：随着科技发展及人们生活质量的提高，期待着发展高清晰度大屏幕平板显示。由于彩色等离子体平板显示(PDP)与其它显示方式如CRT、LCD、EL、FED等相比具有屏幕大、清晰度高、重量轻、机体薄等诸多优点，已成为大屏幕平板显示的佼佼者，也使得挂壁彩电成为现实。PDP所用的关键材料之一是荧光粉。目前所用的PDP红粉为 $(Y, Gd)BO_3:Eu$ ，其主发射波长位于593nm，色纯度低于NTSC标准，而荧光粉的色纯度是影响图象全色显示的主要指标，因此，提高红色荧光粉的色纯度就成为改善PDP质量的关键之一。人们为此作了许多努力。有人采用 $Y_2O_3:Eu$ 来代替 $(Y, Gd)BO_3:Eu$ ；尽管主发射波长移至612nm，但真空紫外激发的效率下降40%。日本大电株式会社与上海跃龙有色金属有限公司在日本公开特许公报(特开2001~49252)中则提出 $(Y_a, Gd_b, R_c, Eu_d)_2O_3 \cdot mB_2O_3$ 即在稀土氧化物 $(Y_a, Gd_b, R_c, Eu_d)_2O_3$ 中加入一定量的三氧化二硼(B_2O_3)，力图改善 $Y_2O_3:Eu$ 的发光效率，但由于稀土氧化物与稀土硼酸盐不能形成完全固溶体，因此实际上是稀土氧化物和稀土硼酸盐的混合物，其效率无疑不会高。

$YVO_4:Eu$ 的主发射波长位于619nm，由于充分利用 VO_4^{3-} 根的基质吸收具有较高的发光效率，曾用作彩色电视的红色荧光粉。在 $YVO_4:Eu$ 中加入P成

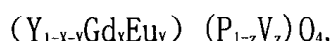
为 $Y(PV)O_4:Eu$ 有助于提高色纯度，曾用于阴极射线发光，并作为高压汞灯荧光粉而被广泛应用。在此方面已有许多报导如美国专利 US367706 报导了制备温度和原料对 $Y(PV)O_4:Eu$ 的影响。

发明内容：本发明的目的是提供一种真空紫外激发的高色纯度磷钒酸钇红色荧光粉；

本发明的目的是提供一种真空紫外激发的高色纯度磷钒酸钇红色荧光粉的制备方法。

从 Eu^{3+} 在 YPO_4-YVO_4 固溶体中的发光可见，在 $Y_{1-x}V_xO_4:Eu^{3+}$ 中的浓度 $Z < 0.3$ 时出现 VO_4^{3+} 离子团的蓝色发射，直到 V^{5+} 的浓度等于或大于 $Z > 0.3$ 时， VO_4^{3+} 离子的蓝色发射才被 Eu^{3+} 离子的红色发射所猝灭，主发射波长在 619nm。在真空紫外的激发下， Eu^{3+} 在 YPO_4-YVO_4 固溶体的发光在一定范围内随着 P^{5+} 浓度增加， Eu^{3+} 离子的发光增强。以及加入一定量的 Gd^{3+} 离子也有助于发光增强。

本发明所制备的红色荧光粉的化学式为：



其中 $0 \leq x \leq 0.6$, $0.03 \leq y \leq 0.06$, $0.3 < z \leq 0.6$

所用的原料为： Y_2O_3 (纯度 99.99%)， Eu_2O_3 (99.99%)， Gd_2O_3 (99.99%)， NH_4VO_3 (分析纯)， $NH_4H_2PO_4$ (分析纯)， H_3BO_3 (优级纯)。

本发明的荧光粉在 147nm 或 172nm 的真空紫外线辐照下，发出较强的红光，主发射波长均在 619nm，有较高的色纯度。其发光强度也远优于 $Y_2O_3:Eu$ ，而与 $(YGd)BO_3:Eu$ 相同。

本发明的荧光粉的制备方法：根据所提出的红色荧光粉的化学组成

$(Y_{1-x-y}Gd_xEu_y)(P_{1-z}V_z)O_4$ ，按摩尔比精确称取所用的原料，并加入重量比为 0.4%~5%的助熔剂 H_3BO_3 ，研细，将混均研细的原料置于刚玉坩埚中并加盖，于室温下放入热电炉中，以 5~15°C/分的速率加热至 500~700°C，并保温 0~5 小时；接着以 5°C/分的速率加热至 1100°C~1400°C，保温 2~6 小时，自然冷却至室温，研细灼烧产物，装入坩埚中，将坩埚置于热电炉中，以 10°C/分的速率加热至 1100°C~1400°C，保温 2~4 小时，然后自然冷却至室温，此时灼烧产物为白色，经过筛则为掺铈磷钒酸钇红色荧光粉。

本发明的特点：通过大量试验优化出专用于 PDP 和无汞 荧光灯的真空紫外激发的荧光粉；该荧光粉发射红光，其发射主峰位于 619nm 具有较高的色纯度，该荧光粉的制备采用在助熔剂协助下的固相反应，其合成温度较低、设备简单；该荧光粉的合成采用分步加热，使所合成的荧光粉均匀、粒度适中。

具体实施方式如下：

实施例 1：

称取 0.7339 克 Y_2O_3 ，0.5436 克 Gd_2O_3 ，0.088 克 Eu_2O_3 ，0.3509 克 NH_4VO_3 ，0.7979 克 $NH_4H_2PO_4$ ，0.06 克 H_3BO_3 ，于玛瑙研钵中混均、研细，然后将混合物置于刚玉坩埚中并加盖，放入热电炉中，以 10°C/分的速率从室温加热至 600°C，保温 2 小时，接着以 5°C/分的速率加热至 1200°C 并保温 4 小时。自然冷却至室温，此时灼烧产物可能呈淡黄色。研细灼烧产物装入同一坩埚中，置于热电炉中，以 10°C/分的速率加热至 1200°C，保温 2 小时并自然冷却至室温；得白色产物。化学式为： $Y_{0.65}Gd_{0.3}Eu_{0.05}(P_{0.7}V_{0.3})O_4$ 。

实施例 2:

称取 0.7339 克 Y_2O_3 , 0.5436 克 Gd_2O_3 , 0.088 克 Eu_2O_3 , 0.3509 克 NH_4VO_3 , 0.7979 克 $NH_4H_2PO_4$, 0.12 克 H_3BO_3 , 于玛瑙研钵中混均、研细, 然后将混合物置于刚玉坩埚中并加盖, 放入热电炉中, 以 $10^\circ C/分$ 的速率从室温加热至 $600^\circ C$, 保温 2 小时, 接着以 $5^\circ C/分$ 的速率加热至 $1100^\circ C$ 并保温 6 小时。自然冷却至室温, 此时灼烧产物可能呈淡黄色。研细灼烧产物装入同一坩埚中, 置于热电炉中, 以 $10^\circ C/分$ 的速率加热至 $1400^\circ C$, 保温 2 小时并自然冷却至室温; 即得白色产物。化学式为: $Y_{0.65} Gd_{0.3} Eu_{0.05} (P_{0.7}V_{0.3})O_4$ 。

实施例 3:

称取 0.7339 克 Y_2O_3 , 0.5436 克 Gd_2O_3 , 0.088 克 Eu_2O_3 , 0.3509 克 NH_4VO_3 , 0.7979 克 $NH_4H_2PO_4$, 0.01 克 H_3BO_3 , 于玛瑙研钵中混均、研细, 然后将混合物置于刚玉坩埚中并加盖, 放入热电炉中, 以 $10^\circ C/分$ 的速率从室温加热至 $700^\circ C$, 保温 2 小时, 接着以 $5^\circ C/分$ 的速率加热至 $1400^\circ C$ 并保温 2 小时。自然冷却至室温, 此时灼烧产物可能呈淡黄色。研细灼烧产物装入同一坩埚中, 置于热电炉中, 以 $10^\circ C/分$ 的速率加热至 $1100^\circ C$, 保温 4 小时并自然冷却至室温; 得白色产物。化学式为: $Y_{0.65} Gd_{0.3} Eu_{0.05} (P_{0.7}V_{0.3})O_4$ 。

实施例 4:

称取 1.073 克 Y_2O_3 , 0.088 克 Eu_2O_3 , 0.3509 克 NH_4VO_3 , 0.7979 克 $NH_4H_2PO_4$, 0.06 克 H_3BO_3 , 于玛瑙研钵中混均、研细, 然后将混合物置于刚玉坩埚中并加盖, 放入热电炉中, 以 $10^\circ C/分$ 的速率从室温加热至 $600^\circ C$, 保温 2 小时, 接着以 $5^\circ C/分$ 的速率加热至 $1200^\circ C$ 并保温 4 小时。自然冷却至室温, 此时灼烧产物可能呈淡黄色。研细灼烧产物装入同一坩埚中, 置于热电炉中,

以 10°C/分的速率加热至 1200°C，保温 4 小时并自然冷却至室温；得白色产物。化学式为： $Y_{0.95} Eu_{0.05} (P_{0.7}V_{0.3})O_4$ 。

实施例 5:

称取 0.3952 克 Y_2O_3 ，1.078 克 Gd_2O_3 ，0.088 克 Eu_2O_3 ，0.3509 克 NH_4VO_3 ，0.7979 克 $NH_4H_2PO_4$ ，0.06 克 H_3BO_3 ，于玛瑙研钵中混均、研细，然后将混合物置于刚玉坩埚中并加盖，放入热电炉中，以 10°C/分 的速率从室温加热至 600°C，保温 2 小时，接着以 5°C/分的速率加热至 1200°C 并保温 4 小时。自然冷却至室温，此时灼烧产物可能呈淡黄色。研细灼烧产物装入同一坩埚中，置于热电炉中，以 10°C/分的速率加热至 1200°C，保温 2 小时并自然冷却至室温；得白色产物。化学式为： $Y_{0.35} Gd_{0.6} Eu_{0.05} (P_{0.7}V_{0.3})O_4$ 。

实施例 6:

称取 1.037 克 Y_2O_3 ，0.088 克 Eu_2O_3 ，0.7017 克 NH_4VO_3 ，0.4559 克 $NH_4H_2PO_4$ ，0.06 克 H_3BO_3 ，于玛瑙研钵中混均、研细，然后将混合物置于刚玉坩埚中并加盖，放入热电炉中，以 10°C/分 的速率从室温加热至 600°C，保温 2 小时，接着以 5°C/分的速率加热至 1200°C 并保温 4 小时。自然冷却至室温，此时灼烧产物可能呈淡黄色。研细灼烧产物装入同一坩埚中，置于热电炉中，以 10°C/分的速率加热至 1200°C，保温 2 小时并自然冷却至室温；得白色产物。化学式为： $Y_{0.95} Eu_{0.05} (P_{0.4}V_{0.6})O_4$ 。

实施例 7:

称取 0.7566 克 Y_2O_3 ，0.5436 克 Gd_2O_3 ，0.0528 克 Eu_2O_3 ，0.3509 克 NH_4VO_3 ，0.7979 克 $NH_4H_2PO_4$ ，0.06 克 H_3BO_3 ，于玛瑙研钵中混均、研细，然后将混合物置于刚玉坩埚中并加盖，放入热电炉中，以 10°C/分 的速率从室

温加热至 600°C，保温 2 小时，接着以 5°C/分的速率加热至 1200°C 并保温 4 小时。自然冷却至室温，此时灼烧产物可能呈淡黄色。研细灼烧产物装入同一坩埚中，置于热电炉中，以 10°C/分的速率加热至 1200°C，保温 2 小时并自然冷却至室温；得白色产物。化学式为： $Y_{0.67} Gd_{0.3} Eu_{0.03} (P_{0.7}V_{0.3})O_4$ 。

实施例 8:

称取 0.7227 克 Y_2O_3 ，0.5436 克 Gd_2O_3 ，0.1056 克 Eu_2O_3 ，0.3509 克 NH_4VO_3 ，0.7979 克 $NH_4H_2PO_4$ ，0.06 克 H_3BO_3 ，于玛瑙研钵中混均、研细，然后将混合物置于刚玉坩埚中并加盖，放入热电炉中，以 10°C/分 的速率从室温加热至 600°C，保温 2 小时，接着以 5°C/分的速率加热至 1200°C 并保温 4 小时。自然冷却至室温，此时灼烧产物可能呈淡黄色。研细灼烧产物装入同一坩埚中，置于热电炉中，以 10°C/分的速率加热至 1200°C，保温 2 小时并自然冷却至室温；得白色产物。化学式为： $Y_{0.64} Gd_{0.3} Eu_{0.06} (P_{0.7}V_{0.3})O_4$ 。

实施例 9:

称取 0.8582 克 Y_2O_3 ，0.3624 克 Gd_2O_3 ，0.0704 克 Eu_2O_3 ，0.3509 克 NH_4VO_3 ，0.7979 克 $NH_4H_2PO_4$ ，0.06 克 H_3BO_3 ，于玛瑙研钵中混均、研细，然后将混合物置于刚玉坩埚中并加盖，放入热电炉中，以 10°C/分 的速率从室温加热至 600°C，保温 2 小时，接着以 5°C/分的速率加热至 1200°C 并保温 4 小时。自然冷却至室温，此时灼烧产物可能呈淡黄色。研细灼烧产物装入同一坩埚中，置于热电炉中，以 10°C/分的速率加热至 1200°C，保温 2 小时并自然冷却至室温；得白色产物。化学式为： $Y_{0.67} Gd_{0.2} Eu_{0.04} (P_{0.7}V_{0.3})O_4$ 。

实施例 10:

称取 0.7339 克 Y_2O_3 ，0.5436 克 Gd_2O_3 ，0.088 克 Eu_2O_3 ，0.3509 克 NH_4VO_3 ，

0.7979 克 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 0.06 克 H_3BO_3 , 于玛瑙研钵中混均、研细, 然后将混合物置于刚玉坩埚中并加盖, 放入热电炉中, 以 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ 的速率从室温加热至 600°C , 接着以 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ 的速率加热至 1200°C 并保温 4 小时。自然冷却至室温, 此时灼烧产物可能呈淡黄色。研细灼烧产物装入同一坩埚中, 置于热电炉中, 以 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 的速率加热至 1200°C , 保温 2 小时并自然冷却至室温; 得白色产物。化学式为: $\text{Y}_{0.65} \text{Gd}_{0.3} \text{Eu}_{0.05} (\text{P}_{0.7}\text{V}_{0.3})\text{O}_4$ 。

实施例 11:

称取 0.7339 克 Y_2O_3 , 0.5436 克 Gd_2O_3 , 0.088 克 Eu_2O_3 , 0.3509 克 NH_4VO_3 , 0.7979 克 $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, 0.06 克 H_3BO_3 , 于玛瑙研钵中混均、研细, 然后将混合物置于刚玉坩埚中并加盖, 放入热电炉中, 以 $15^\circ\text{C}/\text{分}$ 的速率从室温加热至 500°C , 保温 5 小时, 接着以 $5^\circ\text{C}/\text{分}$ 的速率加热至 1200°C 并保温 4 小时。自然冷却至室温, 此时灼烧产物可能呈淡黄色。研细灼烧产物装入同一坩埚中, 置于热电炉中, 以 $10^\circ\text{C}/\text{分}$ 的速率加热至 1200°C , 保温 2 小时并自然冷却至室温; 得白色产物。化学式为: $\text{Y}_{0.65} \text{Gd}_{0.3} \text{Eu}_{0.05} (\text{P}_{0.7}\text{V}_{0.3})\text{O}_4$ 。