



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 03142880.0

[43] 公开日 2004 年 1 月 21 日

[11] 公开号 CN 1468935A

[22] 申请日 2003.6.16 [21] 申请号 03142880.0

[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 5625 号

[72] 发明人 林 君 周永慧 王列松

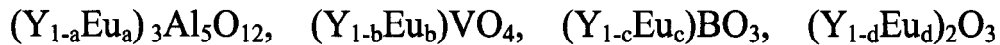
权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称 三价铈离子激活的球形发光材料的制备方法

[57] 摘要

本发明属于三价铈离子激活的球形发光材料及其制备方法，选择钇铝石榴石 $Y_3Al_5O_{12}$ 、钒酸钇 YVO_4 、氧化钇 Y_2O_3 和硼酸钇 YBO_3 作为基质，选择三价铈为激活离子，以金属硝酸盐及氧化物等为原料，用柠檬酸和聚乙二醇作添加剂，用一种喷雾干燥装置制备出球形前躯体超微粉，然后在一定温度下烧结制备出掺杂三价铈离子的发光材料。此类发光材料制备方便，具有均匀的球形形貌，尺寸大小可控，并且具有良好的光致发光性能。

1. 一类三价铈离子激活的球形发光材料，其化学表达式为：



其中 $0 < a \leq 0.1$; $0 < b \leq 0.1$; $0 < c \leq 0.1$; $0 < d \leq 0.1$ 。

2. 如权利要求 1 所述的三价铈离子激活的球形发光材料，其特征在于 YAG 体系为 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, YVO_4 体系为 NH_4VO_3 , YBO_3 体系为 HBO_3 。

3. 一种三价铈离子激活的球形发光材料的制备方法，其特征在于用柠檬酸和聚乙二醇作添加剂，制备过程：在加热，低于 $100^\circ C$ 的条件下，按化学计量将稀土氧化物原料用硝酸溶解，调节 pH 值 > 3 后，按摩尔比加入柠檬酸/金属离子 = 2:1，聚乙二醇的添加量为 $0.02g/ml$ 充分搅拌使混合均匀，用去离子水稀释配制成浓度为 $0.01-0.4M$ 的溶液，保持搅拌一小时后，将此溶液用喷雾干燥仪进行干燥，得到前驱体粉末，将所得前驱体粉末放于马福炉中，在 $1000-1200^\circ C$ 下烧结 6-10 小时得到球形发光材料。

三价铈离子激活的球形发光材料的制备方法

技术领域

本发明属于三价铈离子激活的球形发光材料及其制备方法。

背景技术

由于现有的商用发光材料大多是采用高温固相法制备的，高温反应不仅耗能多，更重要的是所得发光粉的形貌不均匀，需要多次反复的球磨以获得适当的粒度（5—10 μm ），球磨过程产生的缺陷和杂质严重损害了发光粉的发光强度。为此，人们设法采用其它方法，如水热法、溶胶—凝胶法、络合沉淀法等来制备发光材料。这些方法都在某种程度上弥补了固相合成法中的一些不足，例如前两种方法可以明显降低发光粉的合成温度，但所得发光粉的形貌仍不够均匀；后一种方法虽然可以得到球形的发光粉但其团聚比较严重。所以，总的来看，这些方法还无法取代传统的固相法而应用到工业生产中。对发光体来说，最理想的颗粒形状就是球形。球形的发光颗粒对于高亮度和高清晰度显示是十分必要的，同时球形的发光材料还可以获得较高的堆积密度，从而减少发光体的光散射。最近的研究表明，球形发光颗粒可以使发光层的不规则形状最小化进而延长屏幕的使用寿命。喷雾热解法是近年来新兴的合成无机功能材料的方法，并且已经在无机物制备、

催化剂及陶瓷材料制备等方面都得到了广泛的应用。喷雾热解法采用液相前驱体的气溶胶过程,可使溶质在短时间内析出,兼具传统液相法和气相法的诸多优点。喷雾热解法制备的发光材料一般具有均匀的球形形貌、可控的颗粒尺寸、粒子分布窄等优点,因而这种方法必将成为发光材料生产的新方向。例如, Y. C. Kang 等人分别在 J. Electrom. Chem. Soc. 146(1999)1227-1230 和 J. Solid State Chem. 146(1999)168-175 报道了采用喷雾热解法制备的 $Y_2SiO_5:Tb$ 绿色 和 $Y_2SiO_5:Ce$ 蓝色阴极射线发光材料,这些发光材料均具有均匀的球形形貌,发光粒子尺寸均匀(1-3 微米),而且其发光强度接近甚至超过相应的商用发光粉的发光强度。三价铕离子 Eu^{3+} 是一种很重要的发光材料的激活离子,依据其在基质材料中所占据的格位对称性的不同, Eu^{3+} 主要发红光或橙红光,而且具有谱线尖锐、色纯度高等优点,制备具有球形形貌的这类材料有可能改善其发光强度及其涂敷性能,促进现有发光粉的更新换代。

发明内容

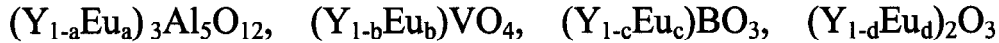
本发明的目的是提供一类三价铕离子激活的球形发光材料;

本发明的另一目的是提供一类三价铕离子激活的球形发光材料的制备方法。

本发明选择钇铝石榴石 $Y_3Al_5O_{12}$ 、钒酸钇 YVO_4 、氧化钇 Y_2O_3 和硼酸钇 YBO_3 作为基质,选择三价铕为激活离子,以金属硝酸盐及氧化物等为原料,用柠檬酸和聚乙二醇作添加剂,用一种喷雾干燥装置制备出球形前驱体超微粉,然后在一定温度下烧结制备出掺杂三价

铈离子的发光材料。此类发光材料制备方便，具有均匀的球形形貌，尺寸大小可控，并且具有良好的光致发光性能。

本发明制备的球形发光材料其化学表达式为：



其中 $0 < a \leq 0.1$; $0 < b \leq 0.1$; $0 < c \leq 0.1$; $0 < d \leq 0.1$;

本发明所使用的原料为 99.99% 的 Y_2O_3 和 Eu_2O_3 ；分析纯的 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, NH_4VO_3 , HBO_3 , HNO_3 ，所用添加剂为分析纯的柠檬酸 $C_6H_8O_7 \cdot H_2O$ 和分子量为 10000 的化学纯的聚乙二醇(PEG)。

制备过程是在加热，低于 $100^\circ C$ 的条件下，按化学计量将所需稀土氧化物原料用硝酸溶解，调节 pH 值 > 3 后，YAG 体系为 $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, YVO₄ 体系为 NH_4VO_3 , YBO₃ 体系为 HBO_3 并混合均匀，然后向此溶液中加入柠檬酸和聚乙二醇，按摩尔比加入柠檬酸/金属离子=2:1；聚乙二醇的添加量为 0.02g/ml 充分搅拌使混合均匀，用去离子水稀释配制成浓度为 0.01-0.4M 的溶液，保持搅拌一小时后，将此溶液用喷雾干燥仪进行喷雾干燥，得到前驱体粉末；将所得前驱体粉末放于马福炉中，在 $1000 - 1200^\circ C$ 温度下烧结 4—10 小时，得到球形发光材料。

本发明制备的发光材料为单独掺杂三价铈离子的具有球形形貌的材料，该类发光材料颗粒尺寸可控在 1 - 3 微米，大小均匀，并且可以通过改变反应条件来调节其颗粒形貌，在紫外灯照射下室温即可观察到明显橙红色或红色可见光。工艺过程简单，合成方便，原料易得，发光性能良好。

具体实施方式

实施例 1: $Y_{2.97}Al_5O_{12}: 0.03Eu^{3+}$ 球形发光材料

室温下, 将 1.485mmol Y_2O_3 和 0.15mmol Eu_2O_3 在 4ml HNO_3 中加热溶解, 调节 pH 值 >3 , 冷却后加入 5mmol $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, 然后向此溶液中加入一定比例的柠檬酸(与金属离子的比例是 2:1)和一定量的聚乙二醇(添加量为 5g/50ml), 加去离子水稀释, 配制成浓度为 0.06M 的溶液。保持搅拌一小时后, 将此溶液用喷雾干燥仪进行干燥, 得到前驱体粉末。将所得前驱体粉末放于马福炉中, 在 1100 °C 下烧结 4 小时。所得发光材料为球形, 平均粒径大小为 1-2 微米, 在 230 nm 紫外光激发下, 发出橙红色可见光。

实施例 2: $Y_{0.93}VO_4: 0.07Eu^{3+}$ 球形发光材料

室温下, 将 0.465mmol Y_2O_3 和 0.035mmol Eu_2O_3 用 2ml HNO_3 加热溶解, 调节 pH 值 >3 , 冷却后加入 1mmol NH_4VO_3 , 然后向此溶液中加入一定比例的柠檬酸(与金属离子的比例是 3:1)和一定量的聚乙二醇(添加量为 1g/50ml), 加去离子水稀释, 配制成浓度为 0.3M 的溶液。将此溶液用喷雾干燥仪进行干燥, 得到前驱体粉末。将所得前驱体粉末放于马福炉中, 在 1000 °C 下烧结 6 小时。所得发光材料为球形, 平均粒径大小为 1-2 微米, 在 254 nm 或 365nm 紫外光激发下, 发出红色可见光。

实施例 3: $Y_{0.9}BO_3: 0.1Eu$

室温下, 将 0.45mmol Y_2O_3 和 0.05mmol Eu_2O_3 用 2ml HNO_3 加热溶解, 调节 pH 值 >3 , 冷却后加入 1mmol HBO_3 , 然后向此溶液中加入

一定比例的柠檬酸(与金属离子的比例是 2:1)和一定量的聚乙二醇(添加量为 2g/50ml), 加去离子水稀释, 配制成浓度为 0.02M 的溶液。将此溶液用喷雾干燥仪进行干燥, 得到前驱体粉末。将所得前驱体粉末放于马福炉中, 在 1000 °C 下烧结 7 小时。所得发光材料为球形, 平均粒径大小为 1—3 微米, 在 240 nm 激发下, 发出橙红色可见光。

实施例 4: $Y_{0.95}O_3: 0.05Eu$

室温下, 将 0.475mmol Y_2O_3 和 0.025mmol Eu_2O_3 用 2ml HNO_3 加热溶解, 调节 pH 值 > 3, 冷却后向此溶液中加入一定比例的柠檬酸(与金属离子的比例是 3:1)和一定量的聚乙二醇(添加量为 2g/50ml), 加去离子水稀释, 配制成浓度为 0.1M 的溶液。将此溶液用喷雾干燥仪进行干燥, 得到前驱体粉末。将所得前驱体粉末放于马福炉中, 在 1200 °C 下烧结 8 小时。所得发光材料为球形, 平均粒径大小为 1—3 微米, 在 256 nm 激发下, 发出红色可见光。