



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200410011313.3

[43] 公开日 2005 年 8 月 3 日

[11] 公开号 CN 1648202A

[22] 申请日 2004. 12. 8

[21] 申请号 200410011313.3

[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 洪广言 彭桂芳 韩彦红 张吉林

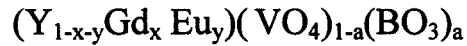
权利要求书 1 页 说明书 5 页

[54] 发明名称 真空紫外激发的稀土硼钒酸盐体系
红色荧光粉及制法

[57] 摘要

一种真空紫外激发的稀土硼钒酸盐体系红色荧光粉，其组分为： $(Y_{1-x-y}Gd_xEu_y)(VO_4)_{1-a}(BO_3)_a$ ，其中 $0 \leq x \leq 0.3$ ， $0.04 \leq y \leq 0.08$ ， $0.3 \leq a \leq 0.7$ 。制备步骤是：按重量比称取所用的原料，并加入总重量的 1 - 10% 的 H_3BO_3 作助熔剂，混匀研细，置于坩埚中并加盖，放入电炉中。加热至 500 - 700℃，保温 0 - 5 小时，然后加热至 900 - 1100℃，保温 2 - 6 小时，自然冷却至室温，此时灼烧产物可能为淡黄色，研细灼烧产物，装入坩埚中，将坩埚置于热电炉中，加热至 1100 - 1250℃，保温 1 - 4 小时，然后自然冷却至室温，二次的灼烧产物为白色，经筛选后为掺铕的硼钒酸盐体系红色荧光粉。

1. 一种真空紫外激发的稀土硼钒酸盐体系红色荧光粉，其组份为：



式中： $0 \leq x \leq 0.3$ ， $0.04 \leq y \leq 0.08$ ， $0.3 \leq a \leq 0.7$ 。

2. 一种制备权利要求 1 所述红色荧光粉的方法，其主要步骤为：

a) 根据组分按重量比称取所用的原料，并加入总重量 1-10% 的 H_3BO_3 作助熔剂，混匀研细；

b) 将研细的原料加热至 500-700℃ 后再加热至 900-1100℃，保温 2-6 小时，自然冷却至室温；

c) 将步骤 b 的灼烧物加热至 1100-1250℃，保温 1-4 小时，自然冷却至室温，得目标产物红色荧光粉。

3. 权利要求 1 的制备方法，其特征在于，步骤 b 加热至 500-700℃ 后保温 0-5 小时再加热至 900-1100℃。

4. 权利要求 1 或 2 的制备方法，其特征在于，进行步骤 b 加热时，原料置于坩埚中并加盖。

5. 权利要求 1 的制备方法，其特征在于，将步骤 b 得到的灼烧物研细后再进行步骤 c 加热。

真空紫外激发的稀土硼钒酸盐体系红色荧光粉及制法

技术领域

本发明涉及一种真空紫外激发的高色纯度稀土硼钒酸盐体系红色荧光粉。

本发明还涉及上述红色荧光粉的制备方法。

背景技术

彩色等离子体平板显示(PDP)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,而目前所用的PDP红粉是(Y,Gd)BO₃:Eu,其发射主峰位于593nm,色纯度低于NTSC标准。红色荧光粉的色纯度是影响图像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Y₂O₃:Eu来代替(Y,Gd)BO₃:Eu,尽管主发射波长移至612nm,但由于Y₂O₃:Eu对147nm真空紫外的吸收较差,而致使发光效率下降40%。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中提出在稀土氧化物(Y_aGd_bR_cEu_d)₂O₃中加入一定量的三氧化二硼,生成(Y_aGd_bR_cEu_d)₂O₃:mB₂O₃,以提高发光效率。

在中国硅酸盐学报2004年3期233页中提出了化合物的基质吸收带位置规律,它对于探索新型真空紫外发光材料具有一定的指导作用。中国专利02116461.4中根据基质吸收带位置规律,公开了一种真空紫外激发的高色纯度磷钒酸钪红色荧光粉,其化学式为(Y_{1-x-y}Gd_xEu_y)(P_{1-z}V_z)O₄,发射峰位于619nm具有好的色纯度。

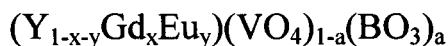
发明内容

本发明的目的是提供一种真空紫外激发的高色纯度稀土硼钒酸盐体系红色荧光粉。

本发明的另一目的是提供上述红色荧光粉的制备方法。

本发明根据基质吸收带位置规律，即 VO_4^{3+} 和 BO_3^{3+} 的基质吸收带均位于 150nm 左右，而 BO_3^{3+} 的基质吸收带强于 VO_4^{3+} 以及 $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ 的发射峰位于 619nm，它的色纯度优于 $(\text{Y,Gd})\text{BO}_3:\text{Eu}$ 。综合各自优点，合成了一种新型真空紫外激发的高色纯度稀土硼钒酸盐体系红色荧光粉，具有更高的发光亮度。

为实现上述目的，本发明提供的红色荧光粉的组分为：



其中 $0 \leq x \leq 0.3$ ， $0.04 \leq y \leq 0.08$ ， $0.3 \leq a \leq 0.7$

所用的原料：纯度 99.99% 的 Y_2O_3 ，纯度 99.99% 的 Eu_2O_3 ，纯度 99.99% 的 Gd_2O_3 ，分析纯的 NH_4VO_3 或 V_2O_5 ，优级纯的 H_3BO_3 或 B_2O_3 。

本发明提供的荧光粉主要制备步骤：根据荧光粉的组分 $(\text{Y}_{1-x-y}\text{Gd}_x\text{Eu}_y)(\text{VO}_4)_{1-a}(\text{BO}_3)_a$ 按重量比称取所用的原料，并加入总重量的 1-10% 的 H_3BO_3 作助熔剂，混匀研细，将研细的原料置于坩埚中并加盖，放入电炉中。加热至 500-700℃，保温 0-5 小时，然后加热至 900-1100℃，保温 2-6 小时，自然冷却至室温，此时灼烧产物可能为淡黄色，研细灼烧产物，装入坩埚中，将坩埚置于热电炉中，加热至 1100-1250℃，保温 1-4 小时，然后自然冷却至室温，二次的灼烧产物为白色，经筛选后为掺铕的硼钒酸盐体系红色荧光粉。

本发明的特点：通过大量试验研制出用于 PDP 和无汞荧光灯的真空紫外激发的荧光粉，该荧光粉发射主峰位于 618nm， $x \geq 0.65$ ，发射红光，具有较高的色纯度和相对亮度。该荧光粉的制备中采用过量 H_3BO_3 作助熔剂，有助于降低合成温度，采用二次灼烧使反应完全，荧光粉均匀。

本发明的红色荧光粉在 147nm 或 172nm 的真空紫外激发下，能发出较强的红色荧光，主发射峰均位于 618nm，色坐标的 $x > 0.65$ 。并有较高的发光强度。

具体实施方式

实施例 1

称取 1.812 克 Gd_2O_3 、1.056 克 Eu_2O_3 、9.485 克 Y_2O_3 、4.678 克 NH_4VO_3 、3.709 克 H_3BO_3 和助熔剂 H_3BO_3 1.037 克同置于玛瑙研钵中混匀、研细，将混合物置于坩埚中加盖，放入电炉中，加热至 $500^{\circ}C$ ，保温 3 小时，然后加热至 $1000^{\circ}C$ ，保温 2 小时，自然冷却至室温，此时灼烧产物可能为淡黄色，研细灼烧产物，装入坩埚中，置于热电炉中，加热至 $1200^{\circ}C$ ，保温 2 小时并自然冷却至室温，此时产物为白色，即得本发明的红色荧光粉。

其组成为： $Y_{0.84}Gd_{0.1}Eu_{0.06}(VO_4)_{0.4}(BO_3)_{0.6}$ 。

实施例 2

称取 1.056 克 Eu_2O_3 、10.614 克 Y_2O_3 、5.848 克 NH_4VO_3 、3.091 克 H_3BO_3 和助熔剂 H_3BO_3 1.030 克同置于玛瑙研钵中混匀、研细，将混合物置于坩埚中加盖，放入电炉中，加热至 $500^{\circ}C$ ，保温 5 小时，然后加热至 $1000^{\circ}C$ ，保温 3 小时，自然冷却至室温，此时灼烧产物可能为淡黄色，研细灼烧产物，装入坩埚中，置于热电炉中，加热至 $1200^{\circ}C$ ，保温 2 小时并自然冷却至室温，此时产物为白色，即得本发明的红色荧光粉。其组成为： $Y_{0.94}Eu_{0.06}(VO_4)_{0.5}(BO_3)_{0.5}$ 。

实施例 3

称取 5.436 克 Gd_2O_3 、1.408 克 Eu_2O_3 、7.010 克 Y_2O_3 、5.848 克 NH_4VO_3 、1.741 克 B_2O_3 和助熔剂 H_3BO_3 1.072 克同置于玛瑙研钵中混匀、研细，将混合物置于坩埚中加盖，放入电炉中，加热至 $700^{\circ}C$ ，保温 1 小时，然后加热至 $1000^{\circ}C$ ，保温 4 小时，自然冷却至室温，此时灼烧产物可能为淡黄色，研细灼烧产物，装入坩埚中，置于热电炉中，加热至 $1150^{\circ}C$ ，保温 4 小时并自然冷却至室温，此时产物为白色，即得本发明的红色荧光粉。

其组成为： $Y_{0.62}Gd_{0.3}Eu_{0.08}(VO_4)_{0.5}(BO_3)_{0.5}$ 。

实施例 4

称取 1.812 克 Gd_2O_3 、0.704 克 Eu_2O_3 、9.711 克 Y_2O_3 、7.017 克 NH_4VO_3 、2.472 克 H_3BO_3 和助熔剂 H_3BO_3 2.172 克同置于玛瑙研钵

中混匀、研细，将混合物置于坩埚中加盖，放入电炉中，加热至 600℃，保温 3 小时，然后加热至 1100℃，保温 2 小时，自然冷却至室温，此时灼烧产物可能为淡黄色，研细灼烧产物，装入坩埚中，置于热电炉中，加热至 1200℃，保温 2 小时并自然冷却至室温，此时产物为白色，即得本发明的红色荧光粉。

其组成为： $Y_{0.86}Gd_{0.1}Eu_{0.04}(VO_4)_{0.6}(BO_3)_{0.4}$ 。

实施例 5

称取 1.812 克 Gd_2O_3 、1.056 克 Eu_2O_3 、9.485 克 Y_2O_3 、2.728 克 NH_4VO_3 、4.327 克 H_3BO_3 和助熔剂 H_3BO_3 0.194 克同置于玛瑙研钵中混匀、研细，将混合物置于坩埚中加盖，放入电炉中，加热至 500℃，保温 2 小时，然后加热至 900℃，保温 6 小时，自然冷却至室温，此时灼烧产物可能为淡黄色，研细灼烧产物，装入坩埚中，置于热电炉中，加热至 1100℃，保温 4 小时并自然冷却至室温，此时产物为白色，即得本发明的红色荧光粉。

其组成为： $Y_{0.84}Gd_{0.1}Eu_{0.06}(VO_4)_{0.3}(BO_3)_{0.7}$ 。

实施例 6

称取 1.812 克 Gd_2O_3 、1.056 克 Eu_2O_3 、9.485 克 Y_2O_3 、6.366 克 NH_4VO_3 、1.854 克 H_3BO_3 和助熔剂 H_3BO_3 1.646 克同置于玛瑙研钵中混匀、研细，将混合物置于坩埚中加盖，放入电炉中，加热至 600℃后，再升温至 1100℃，保温 2 小时，自然冷却至室温，此时灼烧产物可能为淡黄色，研细灼烧产物，装入坩埚中，置于热电炉中，加热至 1250℃，保温 1 小时并自然冷却至室温，此时产物为白色，即得本发明的红色荧光粉。

其组成为： $Y_{0.84}Gd_{0.1}Eu_{0.06}(VO_4)_{0.7}(BO_3)_{0.3}$ 。

实施例 7

称取 1.812 克 Gd_2O_3 、1.056 克 Eu_2O_3 、9.485 克 Y_2O_3 、5.848 克 NH_4VO_3 、3.091 克 H_3BO_3 和助熔剂 H_3BO_3 1.065 克同置于玛瑙研钵中混匀、研细，将混合物置于坩埚中加盖，放入电炉中，加热至 500℃，保温 4 小时，然后加热至 1000℃，保温 2 小时，自然冷却至室温，此时灼烧产物可能为淡黄色，研细灼烧产物，装入坩埚中，置于

热电炉中，加热至 1200℃，保温 2 小时并自然冷却至室温，此时产物为白色，即得本发明的红色荧光粉。

其组成为： $Y_{0.84}Gd_{0.1}Eu_{0.06}(VO_4)_{0.5}(BO_3)_{0.5}$ 。

实施例 8

称取 3.624 克 Gd_2O_3 、1.056 克 Eu_2O_3 、8.356 克 Y_2O_3 、4.678 克 NH_4VO_3 、3.709 克 H_3BO_3 和助熔剂 H_3BO_3 0.857 克同置于玛瑙研钵中混匀、研细，将混合物置于坩埚中加盖，放入电炉中，加热至 500℃，保温 3 小时，然后加热至 1000℃，保温 2 小时，自然冷却至室温，此时灼烧产物可能为淡黄色，研细灼烧产物，装入坩埚中，置于热电炉中，加热至 1200℃，保温 2 小时并自然冷却至室温，此时产物为白色，即得本发明的红色荧光粉。

其组成为： $Y_{0.74}Gd_{0.2}Eu_{0.06}(VO_4)_{0.4}(BO_3)_{0.6}$ 。