

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C01G 31/00 (2006.01)
C09K 11/82 (2006.01)



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810051586.9

[43] 公开日 2009年5月20日

[11] 公开号 CN 101434411A

[22] 申请日 2008.12.15

[21] 申请号 200810051586.9

[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 尤洪鹏 贾光 宋艳华 洪广言

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公
司

代理人 马守忠

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图 1 页

[54] 发明名称

一种高效 $\text{LuVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉的制备方法

[57] 摘要

本发明提供了本发明涉及一种高效 $\text{LuVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉的制备方法,所述的荧光体的化学式为 $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$, 其中, $0.03 \leq x \leq 0.2$ 。选择稀土硝酸钷和硝酸铕或通过硝酸反应转化为相应化合物的氧化钷、氧化铕为原材料,利用水热法在 $200 \sim 250^\circ\text{C}$ 处理 24 - 48 小时,冷却,得到所述红色荧光粉。所获得的荧光粉在紫外光激发下发光强度与商用 $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ 相比,其发光强度为商用 $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ 的 110 - 122%。

1、一种高效 $\text{LuVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉的制备方法，其特征在于，所述的荧光粉的化学式为： $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ ，式中， $0.03 \leq x \leq 0.2$ ；

所述的红色荧光粉的化学式为： $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ ，式中， $0.03 \leq x \leq 0.2$ ；

所采用的原材料为：硝酸钷、硝酸铈或通过硝酸转化为相应的化合物的氧化钷、氧化铈作为稀土离子源； Na_3VO_4 作为钷离子源；硝酸、氨水和氢氧化钠；

制备的步骤和条件如下：

按照化学式计算称量稀土原材料，将其溶解于硝酸中，搅拌条件下蒸发多余的酸，配成 0.5M 稀土硝酸盐溶液，用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节其 pH 为 10，在高压釜中加热至 200 °C，恒温 24h，自然冷却至室温，将所获得的生成物进行离心分离，得到反应前驱体；

将上述制得的前驱体分散到 Na_3VO_4 溶液中，加入 NaOH 溶液调节 pH 值为 13，然后在高压釜中，加热至 200-250°C，恒温 24-48 h，冷却至室温，将所得白色沉淀分离，洗涤，烘干，得到一种高效 $\text{LuVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉。

一种高效 $\text{LuVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉的制备方法

技术领域

本发明涉及一种高效 $\text{LuVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉的制备方法。

背景技术

目前，以稀土钒酸盐为基质的发光材料在高压汞灯、PDP 和 FED 等中的应用越来越广泛，尤其是其在真空紫外照射下有稳定的发光效率，因而它是一种很有前途的大屏幕发光材料。早在 1964 年 Levine 和 Palilla 就研制出了红色稀土发光材料 $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ 并用于彩色电视机荧光粉的红色组分。由于 $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ 具有光通量高、色纯度好等优点，也被用于低压和高压汞蒸汽放电荧光灯粉。此外，研究也表明 $\text{LaVO}_4:\text{RE}$ 、 $\text{GdVO}_4:\text{RE}$ 也是性能优良的荧光材料，至今已有很多报道。近年来具有锆英石结构的 $\text{LuVO}_4:\text{Re}$ 由于其比 $\text{YVO}_4:\text{RE}$ 更好的热性能而逐渐引起人们的注意，并以发展为一种广泛研究的激光基质晶体。其中 $\text{LuVO}_4:\text{Nd}$ 、 $\text{LuVO}_4:\text{Yb}$ 等晶体已实现激光输出，并实现了商品化。然而，作为一种优良的基质材料，稀土离子掺杂的 LuVO_4 荧光体及制备技术却很少报道，特别是如何获得高效的 $\text{LuVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 红色体的制备方法的目前报道的更少。因此，发展 $\text{LuVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 红色

荧光体的合成技术具有一定的实际意义。

发明内容

本发明针对上述问题，利用水热方法可以合成出高纯度、化学性质稳定、发光性能好、可被紫外光有效激发的高效 $\text{LuVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉。

本发明的目的是提供一种高效 $\text{LuVO}_4:\text{Eu}^{3+}$ 红色荧光粉的制备方法。

所述的红色荧光粉的化学式为： $\text{Lu}_{1-x}\text{Eu}_x\text{VO}_4$ ，式中， $0.03 \leq x \leq 0.2$ ；

所采用的原材料为：硝酸钪、硝酸铈或通过硝酸转化为相应的化合物的氧化钪、氧化铈作为稀土离子源； Na_3VO_4 作为钒离子源；硝酸、氨水和氢氧化钠；

制备的步骤和条件如下：

按照化学式计算称量稀土原材料，将其溶解于硝酸中，搅拌条件下蒸发多余的酸，配成 0.5M 稀土硝酸盐溶液，用 $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 调节其 pH 为 10，在高压釜中加热至 200 °C，恒温 24h，自然冷却至室温，将所获得的生成物进行离心分离，得到反应前驱体；

将上述制得的前驱体分散到 Na_3VO_4 溶液中，加入 NaOH 溶液调节 pH 值为 13，然后在高压釜中，加热至 200-250°C，恒温 24-48 h，冷却至室温，将所得白色沉淀分离，洗涤，烘干，得到一种高效

LuVO₄:Eu³⁺红色荧光粉。

有益效果:本发明所获得 LuVO₄:Eu³⁺红色荧光体具有发光效率高,稳定性好,色纯度高等优点,其发光强度优于商用发光材料 YVO₄:Eu,可用于显示、照明等诸多方面。通过 XRD 图谱表明,生成的产品纯度高,结晶好。本发明红色荧光粉的发射光谱表明,与商用 YVO₄:Eu 相比,其发光强度为商用 YVO₄:Eu 的 110-122%。

附图说明

图 1 是本发明的红色荧光粉的 XRD 图谱。

图 2 是本发明的红色荧光粉与商用 YVO₄:Eu 荧光粉发射光谱的比较。

具体实施方式

实施例 1

取 0.5M 的 Y_{0.95}Eu_{0.05}(NO₃)₃ 溶液 350mL, 用 NH₃·H₂O (25 wt%) 调节其 pH=10, 转移至 500 mL 高压釜中, 加热至 200 °C, 恒温 24 h。即制得反应前驱体。将上述制得的前驱体分散到 350mL Na₃VO₄ 溶液中 (Lu³⁺/VO₄³⁻=1:2, 摩尔比), 加入 10mL 2M NaOH 溶液。然后转入 500 mL 高压釜中, 加热至 220 °C, 恒温 24 h。将所得白色固体洗涤、烘干后即为最终产品。

其 XRD 谱图见附图 1, 产品纯四方相 LuVO₄, 无杂质相生成。其

发射光谱见附图 2，主发射峰在 618 nm，在 550-750 nm 范围内有很强的红光发射。与商用 $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ 发光粉比较，本发明的红色荧光粉的发光强度 110（商用 $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ 为 100）。

实施例 2

取 0.5M 的 $\text{Y}_{0.97}\text{Eu}_{0.03}(\text{NO}_3)_3$ 溶液 350 mL，用 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (25 wt%) 调节其 $\text{pH}=10$ ，转移至 500 mL 高压釜中，加热至 200 °C，恒温 24 h。即制得反应前驱体。将上述制得的前驱体分散到 350mL Na_3VO_4 溶液中 ($\text{Lu}^{3+}/\text{VO}_4^{3-}=1:2$ ，摩尔比)，加入 10mL 2M NaOH 溶液。然后转入 500 mL 高压釜中，加热至 220 °C，恒温 24 h。将所得白色固体洗涤、烘干后即为最终产品，其发光强度 102（商用 $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ 为 100）。

实施例 3

取 0.5M 的 $\text{Y}_{0.9}\text{Eu}_{0.1}(\text{NO}_3)_3$ 溶液 350mL，用 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (25 wt%) 调节其 $\text{pH}=10$ ，转移至 500 mL 高压釜中，加热至 200 °C，恒温 24 h。即制得反应前驱体。将上述制得的前驱体分散到 350mL Na_3VO_4 溶液中 ($\text{Lu}^{3+}/\text{VO}_4^{3-}=1:2$ ，摩尔比)，加入 10mL 2M NaOH 溶液。然后转入 500mL 高压釜中，加热至 220 °C，恒温 24 h。将所得白色固体洗涤、烘干后即为最终产品，其发光强度 108（商用 $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ 为 100）。

实施例 4

取 0.5M 的 $\text{Y}_{0.8}\text{Eu}_{0.2}(\text{NO}_3)_3$ 溶液 350mL，用 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (25 wt%) 调

节其 pH =10, 转移至 500 mL 高压釜中, 加热至 200 °C, 恒温 24 h。

即制得反应前驱体。将上述制得的前驱体分散到 350mL Na_3VO_4 溶液中 ($\text{Lu}^{3+}/\text{VO}_4^{3-}=1:2$, 摩尔比), 加入 10mL 2M NaOH 溶液。然后转入 500 mL 高压釜中, 加热至 220 °C, 恒温 24 h。将所得白色固体洗涤、烘干后即为最终产品, 其发光强度 106 (商用 $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ 为 100)。

实施例 5

取 0.5M 的 $\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{NO}_3)_3$ 溶液 350mL, 用 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (25 wt%) 调节其 pH =10, 转移至 500 mL 高压釜中, 加热至 200 °C, 恒温 24 h。即制得反应前驱体。将上述制得的前驱体分散到 350mL Na_3VO_4 溶液中 ($\text{Lu}^{3+}/\text{VO}_4^{3-}=1:2$, 摩尔比), 加入 10mL 2M NaOH 溶液。然后转入 500 mL 高压釜中, 加热至 200 °C, 恒温 24 h。将所得白色固体洗涤、烘干后即为最终产品, 其发光强度 109 (商用 $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ 为 100)。

实施例 6

取 0.5M 的 $\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}(\text{NO}_3)_3$ 溶液 350mL, 用 $\text{NH}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ (25 wt%) 调节其 pH =10, 转移至 500 mL 高压釜中, 加热至 200 °C, 恒温 24 h。即制得反应前驱体。将上述制得的前驱体分散到 350mL Na_3VO_4 溶液中 ($\text{Lu}^{3+}/\text{VO}_4^{3-}=1:2$, 摩尔比), 加入 10mL 2M NaOH 溶液。然后转入 500 mL 高压釜中, 加热至 250 °C, 恒温 24 h。将所得白色固体洗涤、烘干后即为最终产品, 其发光强度 122 (商用 $\text{YVO}_4:\text{Eu}$ 为 100)。

实施例 7

取 0.5M 的 $Y_{0.95}Eu_{0.05}(NO_3)_3$ 溶液 350mL, 用 $NH_3 \cdot H_2O$ (25 wt%) 调节其 pH =10, 转移至 500 mL 高压釜中, 加热至 200 °C, 恒温 24 h。即制得反应前驱体。将上述制得的前驱体分散到 350mL Na_3VO_4 溶液中 ($Lu^{3+}/VO_4^{3-}=1:2$, 摩尔比), 加入 10mL 2M NaOH 溶液。然后转入 500 mL 高压釜中, 加热至 220 °C, 恒温 36 h。将所得白色固体洗涤、烘干后即为最终产品, 其发光强度 110 (商用 $YVO_4:Eu$ 为 100)。

实施例 8

取 0.5M 的 $Y_{0.95}Eu_{0.05}(NO_3)_3$ 溶液 350mL, 用 $NH_3 \cdot H_2O$ (25 wt%) 调节其 pH =10, 转移至 500 mL 高压釜中, 加热至 200 °C, 恒温 24 h。即制得反应前驱体。将上述制得的前驱体分散到 350mL Na_3VO_4 溶液中 ($Lu^{3+}/VO_4^{3-}=1:2$, 摩尔比), 加入 10mL 2M NaOH 溶液。然后转入 500 mL 高压釜中, 加热至 220 °C, 恒温 48 h。将所得白色固体洗涤、烘干后即为最终产品, 其发光强度 108 (商用 $YVO_4:Eu$ 为 100)。

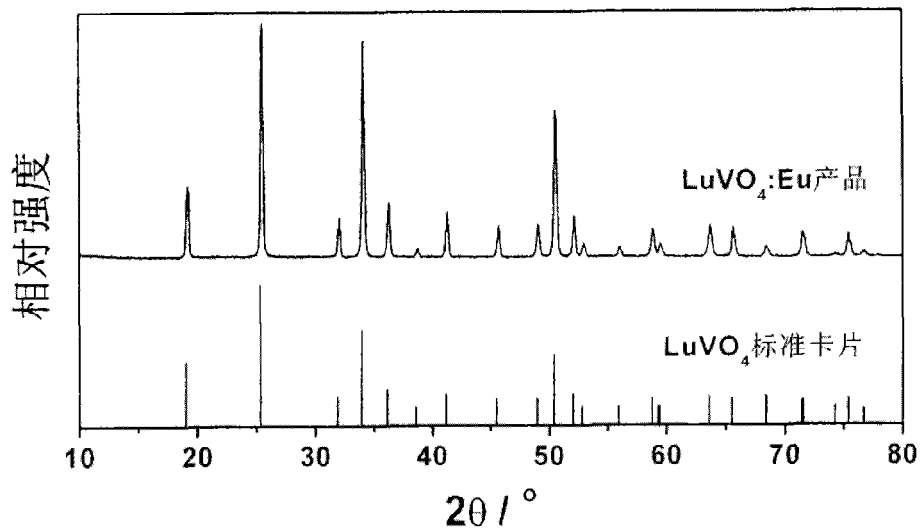


图 1

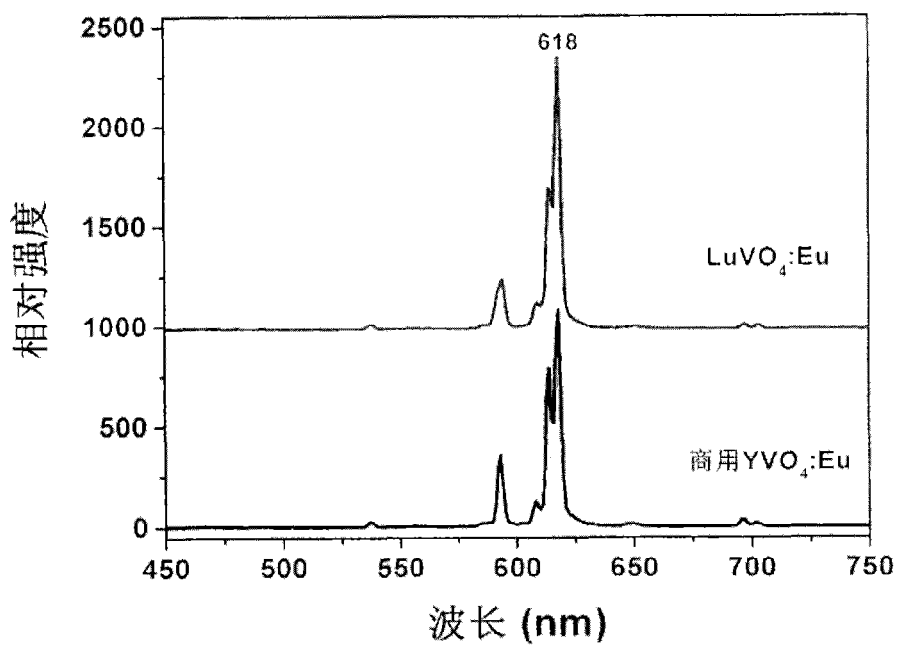


图 2