



# [ 12 ] 发明专利申请公开说明书

[ 21 ] 申请号 02144731.4

[ 43 ] 公开日 2004 年 6 月 23 日

[ 11 ] 公开号 CN 1506439A

[ 22 ] 申请日 2002.12.7 [ 21 ] 申请号 02144731.4  
 [ 71 ] 申请人 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所  
 地址 130022 吉林省长春市人民大街 140 号  
 [ 72 ] 发明人 王晓君 谢宜华 刘行仁

[ 74 ] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公  
 司  
 代理人 李恩庆

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图 2 页

[ 54 ] 发明名称 稀土氧化物红色荧光粉及其制备方法

### [ 57 ] 摘要

本发明属于发光材料领域，涉及在电子束或真空紫外线激发下发射红色荧光的荧光粉，是一种稀土氧化物红色荧光粉及其制造方法。本发明涉及的荧光粉，其化学表达式为： $(Y_{1-x-y}Gd_xEu_y)_2O_3$ ，式中  $0 < x \leq 0.9$ ， $0.01 \leq y \leq 0.1$ 。本发明通过在立方  $Y_2O_3 : Eu^{3+}$  体系中引入 Gd 离子，在 1250℃ 高温下形成具有立方结构的  $(Y, Gd)_2O_3$  和  $(Y, Gd, Eu)_2O_3$  的固熔体。这种固熔体经选料、混料、烧结和后处理，成为一种稀土氧化物红色荧光粉。本发明的特点是：(1) 荧光粉在 1250℃ 以上仍然是立方结构，晶体结晶质量好；(2) 有满意的激活剂浓度范围；(3) 使用添加剂降低了灼烧温度，提高发光亮度，促进晶体生长；(4) 制造工艺简单，易于操作。

1、一种稀土氧化物红色荧光粉，其特征是在立方  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  体系中引入 Gd 离子使之部分取代 Y，在 1250℃ 高温下  $Y_2O_3$  和  $Gd_2O_3$  及  $Y_2O_3$ 、 $Gd_2O_3$  和  $Eu_2O_3$  形成具有立方结构的  $(Y,Gd)_2O_3$  和  $(Y,Gd,Eu)_2O_3$  固熔体，其化学表达式为： $(Y_{1-x-y}Gd_xEu_y)_2O_3$ ，其中 x 为基质组分 Gd 的含量，y 为激活剂 Eu 的含量；固熔体中还包含有添加剂。

2、根据权利要求 1 所述的稀土氧化物红色荧光粉，其特征是其基质部分由 Gd 和 Y 的氧化物组成，基质组分 Gd 的含量为  $0 < x \leq 0.9$ 。

3、根据权利要求 2 所述的稀土氧化物红色荧光粉，其特征是激活剂材料为含  $Eu^{3+}$  的氧化物，含量为  $0.01 \leq y \leq 0.1$ 。

4、根据权利要求 3 所述的稀土氧化物红色荧光粉，其特征是所包含的添加剂为硼酸、金属氟化物、金属碳酸盐中一种或一种以上。

5、根据权利要求 4 所述的稀土氧化物红色荧光粉，其特征是添加剂金属氟化物可以是  $CaF_2$ ，金属碳酸盐可以是  $K_2CO_3$  或  $Li_2CO_3$ 。

6、根据权利要求 5 所述的稀土氧化物红色荧光粉，其特征是添加剂加入量为 0.1-0.5 wt%。

7、根据权利要求 1 所述的稀土氧化物红色荧光粉的制备方法，包括有选料、混料、烧结和后处理过程，其特征是按  $(Y_{1-x-y}Gd_xEu_y)_2O_3$  化学表达式计量比称取一定量 99.99% 纯度的  $Y_2O_3$ 、 $Gd_2O_3$ 、 $Eu_2O_3$  以及分析纯度以上的添加剂；将上述  $Y_2O_3$ 、 $Gd_2O_3$ 、 $Eu_2O_3$  以及添加剂装入球磨罐中，放入玛瑙球，球磨混料；将球磨混料后的原料装入氧化铝坩埚或刚玉坩埚中，加盖放入高温烧结炉中烧结；将烧结得到的白色粉末产物破碎，装入球磨罐中，加入水和  $\phi$  3mm 玻璃球，球磨后的粉料和水成为粉浆，把粉浆装入烧杯中，用 2% HCl 溶液搅拌 2~4 小时，而后用 70~80℃ 热去离子水洗至中性，经 400 目过筛，抽滤后于烘箱中 110~130℃ 烘干，得到荧光粉。

8、根据权利要求 7 所述的稀土氧化物红色荧光粉的制备方法，其特征是混料所用的玛瑙球与原料的重量比为 1:1，球磨时间 10 小时以上；室温下把混料装入氧化铝坩埚中，随炉升至 1250~1400℃，恒温 1~2 小时，停止升温，随炉降至 1000℃ 以下取出；后处理中白色粉末产物:水:玻璃球  $\approx$  1:1:1。

9、根据权利要求 7 所述的稀土氧化物红色荧光粉的制备方法，其特征是将烘干的荧光粉再经 260 目过筛。

## 稀土氧化物红色荧光粉及其制备方法

**技术领域：**本发明属于发光材料领域，涉及在电子束或真空紫外线激发下发射红色荧光的荧光粉，是一种稀土氧化物红色荧光粉及其制造方法。

**背景技术：**能够在激发情况下发光的材料很多，这些材料都可以作为荧光粉，应用在显示等领域，例如立方型  $Gd_2O_3$ 。通常立方型  $Gd_2O_3$  转变为单斜型的相变温度大约在  $1250^\circ C$ ，即在  $1250^\circ C$  以上获得的  $Gd_2O_3$  为单斜结构。根据立方型  $Gd_2O_3$  的这一性质，可以制备立方型  $Gd_2O_3$  为基质的荧光粉。但以立方型  $Gd_2O_3$  为基质制备的荧光粉具有单斜结构，单斜结构的荧光体发光效率低。用  $Eu^{3+}$  激活的立方氧化钇在电子束或真空紫外激发下发射红光，被广泛应用在显示、显像、照明光源等新技术中，但是随着这些技术的发展， $Y_2O_3:Eu^{3+}$  的发光性能已不能满足需要，人们要求提供性能更为优良的发光材料。

**发明内容：**本发明在立方  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  体系中引入 Gd 离子使之部分取代 Y，在  $1250^\circ C$  高温下  $Y_2O_3$  和  $Gd_2O_3$  及  $Y_2O_3$ 、 $Gd_2O_3$  和  $Eu_2O_3$  形成具有立方结构的  $(Y,Gd)_2O_3$  和  $(Y,Gd,Eu)_2O_3$  固熔体。这类新固熔体是很稳定的类质同相替换固熔体，具有很好的发光性能。通过在立方  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  体系中引入 Gd 离子，目的是提供一种发光亮度高、色纯度优良的稀土氧化物红色荧光粉及其制备这种荧光体的方法

本发明通过在立方  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  体系中引入 Gd 离子使之部分取代 Y，在  $1250^\circ C$  高温下  $Y_2O_3$  和  $Gd_2O_3$  及  $Y_2O_3$ 、 $Gd_2O_3$  和  $Eu_2O_3$  形成具有立方结构的  $(Y,Gd)_2O_3$  和  $(Y,Gd,Eu)_2O_3$  固熔体，获得稀土氧化物红色荧光粉。

本发明在立方  $Y_2O_3:Eu^{3+}$  体系中引入 Gd 离子后，体系中  $Y_2O_3$  和  $Gd_2O_3$  及  $Y_2O_3$ 、 $Gd_2O_3$  和  $Eu_2O_3$  形成具有立方结构的  $(Y,Gd)_2O_3$  和  $(Y,Gd,Eu)_2O_3$  固熔体，其化学表达式如下：



其中  $x$  为基质组分 Gd 的含量，含量为  $0 < x \leq 0.9$ ， $y$  为激活剂 Eu 的含量，含量为  $0.01 \leq y \leq 0.1$ 。荧光体基质部分由 Gd 和 Y 的氧化物组成，激活剂材料为含  $Eu^{3+}$  的氧化物。

本发明的稀土氧化物红色荧光粉，当基质组分 Gd 的含量在  $0 < x \leq 0.9$  范围内，在高于  $Gd_2O_3$  的相变温度（ $1250^\circ C$ ）时， $(Y_{1-x-y}Gd_xEu_y)_2O_3$  荧光粉依然为体心立方结构，具有发光亮度高、色纯度优良的特点。

本发明在  $1250^\circ C$  高温下  $Y_2O_3$  和  $Gd_2O_3$ ， $Y_2O_3$ 、 $Gd_2O_3$  和  $Eu_2O_3$  形成具有立方结构的  $(Y,Gd)_2O_3$  和  $(Y,Gd,Eu)_2O_3$  固熔体，是很稳定的类质同相替换固熔体，具有很好的发光性能。

本发明的稀土氧化物红色荧光粉制备工艺步骤如下：

### 1、选料

按 $(Y_{1-x-y}Gd_xEu_y)_2O_3$  化学表达式计量比称取一定量 99.99%纯度的  $Y_2O_3$ 、 $Gd_2O_3$ 、 $Eu_2O_3$  以及分析纯度以上硼酸、金属氟化物和金属碳酸盐中的一种或一种以上。其中，硼酸、金属氟化物和金属碳酸盐是添加剂，金属氟化物可以是  $CaF_2$ ，金属碳酸盐可以是  $K_2CO_3$  或  $Li_2CO_3$ 。添加剂加入量为 0.1~0.5wt%。

### 2、混料

将上述 99.99%纯度的  $Y_2O_3$ 、 $Gd_2O_3$ 、 $Eu_2O_3$  以及分析纯度以上的  $H_3BO_3$ 、 $CaF_2$ 、 $K_2CO_3$ 、 $Li_2CO_3$  中的一种或一到三种作为原料，装入球磨罐中，放入玛瑙球，球与原料的重量比为 1:1，球磨时间 10 小时以上。

### 3、烧结

将球磨混料的上述原料装入氧化铝坩埚或刚玉坩埚中，加盖放入高温烧结炉中。装入氧化铝坩埚中时，原料为室温。在氧化铝坩埚中的原料，随炉升至 1250~1400℃，恒温 1~2 小时，停止升温，随炉降至 1000℃ 以下取出。

### 4、后处理

上述原料经烧成，得到白色粉末产物。将得到的产物白色粉末破碎，装入球磨罐中，加入水和  $\phi$  3mm 玻璃球，其中产物白色粉末粉料、水和玻璃球的比例为：粉料:水:球 $\approx$ 1:1:1，球磨 2~4 小时。球磨后的粉料和水成为粉浆，把粉浆装入烧杯中，用 2% $HCl$  溶液搅拌 2~4 小时，而后用 70~80℃ 热去离子水洗至中性。经 400 目过筛，抽滤后于烘箱中 110~130℃ 烘干，得到荧光粉。将烘干的荧光粉再经 260 目过筛，并进行检测，即得到本发明的红色荧光粉。

本发明的特点是：（1）在 1250℃ 以上高温获得立方结构的 $(Y_{1-x-y}Gd_xEu_y)_2O_3$  荧光粉，甚至 Gd 含量高达 90%时，即 $(Y_{0.06}Gd_{0.90}Eu_{0.04})_2O_3$  时，材料依然为立方结构，没有单斜  $Gd_2O_3$  杂相存在。如图 1 为 $(Y_{0.06}Gd_{0.90}Eu_{0.04})_2O_3$  荧光粉的 XRD 图 ( $2\theta = 18^\circ \sim 74^\circ$ )，这是一个典型的体心立方结构，衍射峰很强，半宽高 (FWHM) 窄，晶体结晶质量好；（2）所获得的高温立方 $(Y,Gd)_2O_3:Eu$  荧光粉的发射光谱和立方  $Y_2O_3:Eu$  及立方  $Gd_2O_3:Eu$  完全相同，如图 2 所示；（3）有满意的激活剂浓度范围，如图 3 所示，最佳浓度为 0.04mol；（4）选用少量硼酸、金属氟化物和金属碳酸盐作为添加剂，不仅降低了灼烧温度，而且提高发光亮度，促进晶体生长；（5）制造工艺简单，易于操作，适宜批量生产。

附图说明：

图 1 为 $(Y_{0.06}Gd_{0.90}Eu_{0.04})_2O_3$  荧光粉的 XRD 图 ( $2\theta = 18^\circ \sim 74^\circ$ );

图 2 为立方 $(Y,Gd)_2O_3:Eu$ 、 $Y_2O_3:Eu$ 、 $Gd_2O_3:Eu$  荧光粉的发射光谱图;

图 3 为荧光粉发光强度与激活剂  $Eu^{3+}$  浓度的关系图。

#### 具体实施方式:

实施例 1、称取  $Y_2O_3$  100g,  $Eu_2O_3$  7g,  $BaF_2$  0.1g,  $H_3BO_3$  0.3g, 将上述原料装入球磨罐中, 放入玛瑙球, 球与原料的重量比为 1:1, 球磨时间 10 小时以上。将混匀的物料装入刚玉坩埚一并放入高温烧结炉中, 将烧结炉温度升到  $1270^\circ C$ , 恒温 2 小时, 待炉温降至  $1000^\circ C$  以下取出坩埚冷却至室温。将出炉物料破碎, 装入球磨罐中, 加入水和  $\phi$  3mm 玻璃球, 粉料: 水: 球  $\approx$  1:1:1, 慢速球磨 2 小时。把粉浆装入烧杯中, 用 2-5% HCl 溶液搅拌 2 小时, 而后用  $70-80^\circ C$  热去离子水洗至中性, 经 400 目过筛, 抽滤后于烘箱中  $120^\circ C$  烘干。将烘干的荧光粉再经 260 目过筛, 经检测即得到 $(Y_{1-x}Gd_xEu_y)_2O_3$  红色荧光体, 在阴极射线激发下相对发光强度为 100。

实施例 2、称取  $Y_2O_3$  80g,  $Gd_2O_3$  24g,  $Eu_2O_3$  6g,  $BaF_2$  0.1g,  $H_3BO_3$  0.3g, 其余条件同实施例 1, 在阴极射线激发下相对发光强度为 98。

实施例 3、称取  $Y_2O_3$  70g,  $Gd_2O_3$  22g,  $Eu_2O_3$  13g,  $BaF_2$  0.1g,  $H_3BO_3$  0.3g, 其余条件同实施例 1, 在阴极射线激发下相对发光强度为 87.2。

实施例 4、称取  $Y_2O_3$  60g,  $Gd_2O_3$  44g,  $Eu_2O_3$  6g,  $BaF_2$  0.1g,  $H_3BO_3$  0.3g, , 其余条件同实施例 1, 在阴极射线激发下相对发光强度为 102.4。

实施例 5、称取  $Y_2O_3$  50g,  $Gd_2O_3$  39.5g,  $Eu_2O_3$  11.5g,  $BaF_2$  0.1g,  $H_3BO_3$  0.3g, 其余条件同实施例 1, 在阴极射线激发下相对发光强度为 91.6。

实施例 6、称取  $Y_2O_3$  40g,  $Gd_2O_3$  57g,  $Eu_2O_3$  5g,  $BaF_2$  0.1g,  $H_3BO_3$  0.3g, , 其余条件同实施例 1, 在阴极射线激发下相对发光强度为 101.6。

实施例 7、称取  $Y_2O_3$  40g,  $Gd_2O_3$  63g,  $Eu_2O_3$  12g,  $BaF_2$  0.35g,  $H_3BO_3$  0.6g, 其余条件同实施例 1, 在阴极射线激发下相对发光强度为 89.8。

实施例 8、称取  $Y_2O_3$  20g,  $Gd_2O_3$  86g,  $Eu_2O_3$  5g,  $BaF_2$  0.1g,  $H_3BO_3$  0.3g, 其余条件同实施例 1, 在阴极射线激发下相对发光强度为 97.3。

实施例 9、称取  $Y_2O_3$  20g,  $Gd_2O_3$  107g,  $Eu_2O_3$  13g,  $BaF_2$  0.4g,  $H_3BO_3$  0.7g, 其余条件同实施例 1, 在阴极射线激发下相对发光强度为 86.5。

实施例 10、称取  $Y_2O_3$  70g,  $Gd_2O_3$  30g,  $Eu_2O_3$  6g,  $BaF_2$  0.1g,  $H_3BO_3$  0.3g, 其余条件同实施例 1, 在阴极射线激发下相对发光强度为 103.1。

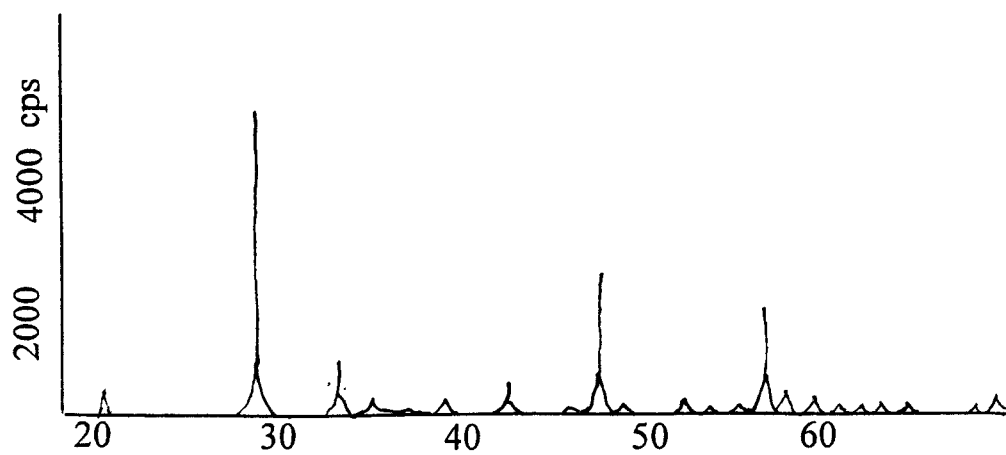


图 1

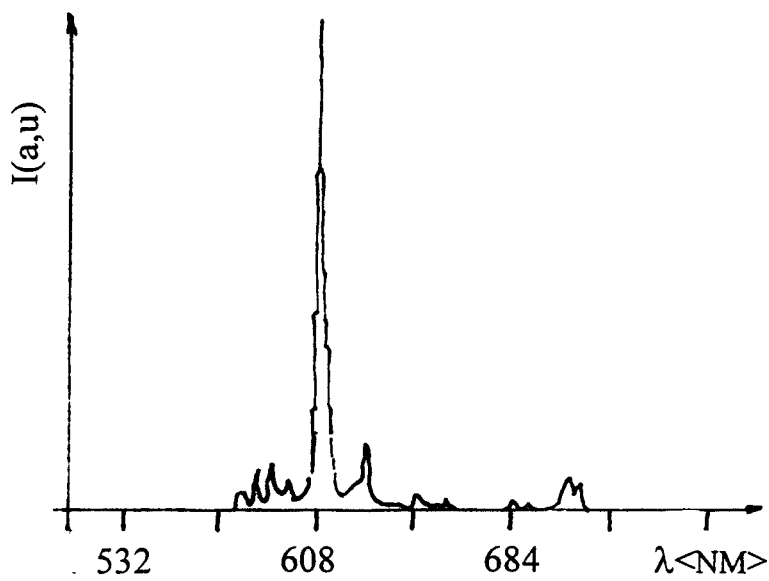


图 2

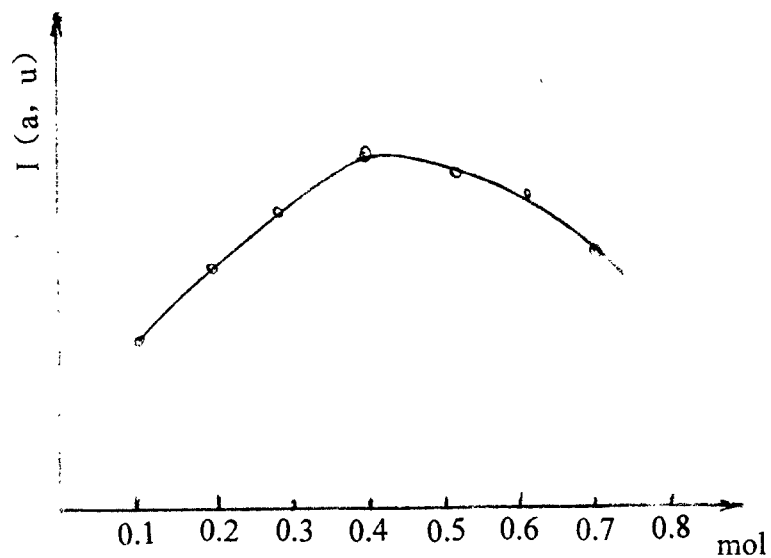


图 3