



# [ 12 ] 发明专利申请公开说明书

[ 21 ] 申请号 200310115899.3

[ 43 ] 公开日 2004 年 11 月 17 日

[ 11 ] 公开号 CN 1546605A

[ 22 ] 申请日 2003.12.5

[ 21 ] 申请号 200310115899.3

[ 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 130031 吉林省长春市东南湖大路 16 号

[ 72 ] 发明人 谢宜华 王晓君 陈宝玖

[ 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 3 页 说明书 4 页

[ 54 ] 发明名称 高色纯度稀土钒磷酸钷钆铈红色荧光体及其制造方法

### [ 57 ] 摘要

本发明属于发光材料技术领域，是一种高色纯度稀土钒磷酸钷钆铈红色荧光体及其制造方法。本发明稀土钒磷酸钷钆铈红色荧光体的化学表达式为  $(Y_{1-x-y}Gd_xEu_y)(P_{1-z}V_z)O_4$ ，式中， $0 < x \leq 0.9$ ， $0.01 \leq y \leq 0.4$ ， $0 < z \leq 0.9$ 。本发明制备方法是，按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  $(NH_4)_2HPO_4$ 、 $NH_4VO_3$  或  $V_2O_5$  和  $Na_2CO_3$ 、 $K_2CO_3$ 、 $Li_3PO_4$ 、 $H_3BO_3$ 、 $BaF_2$ 、 $KF$  中的 1-3 种，经混料，一步烧成和后处理过程制得。本发明改善了荧光体的抗 VUV 辐射性能，选用少量金属碳酸盐作为助熔剂，不仅降低了灼烧温度，而且提高发光亮度，促进晶体生长，且制造工艺简单，易于操作，适宜批量生产。

1、一种高亮度高色纯度稀土钒磷酸钷钆铈红色荧光体，其特征是化学表达式为：



式中： $0 < x \leq 0.9$ ， $0.01 \leq y \leq 0.4$ ， $0 < z \leq 0.9$ 。

2、根据权利要求 1 所述的高亮度高色纯度稀土钒磷酸钷钆铈红色荧光体，其特征是其激活剂材料为含  $Eu^{3+}$  的氧化物，浓度范围  $y$  为 0.01-0.4mol。

3、根据权利要求 2 所述的高亮度高色纯度稀土钒磷酸钷钆铈红色荧光体，其特征是  $y$  最佳值为 0.04mol， $x$  最佳值为 0.2mol。

4、根据权利要求 2 所述的高亮度高色纯度稀土钒磷酸钷钆铈红色荧光体的制备方法，其特征是包括如下步骤：

#### 1) 备料

按本发明稀土钒磷酸钷钆铈红色荧光体化学表达式  $(Y_{1-x-y}Gd_xEu_y)(P_{1-z}V_z)O_4$  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  $(NH_4)_2HPO_4$ 、 $NH_4VO_3$  或  $V_2O_5$  和  $Na_2CO_3$ 、 $K_2CO_3$ 、 $Li_3PO_4$ 、 $H_3BO_3$ 、 $BaF_2$ 、 $KF$  中的 1-3 种。

#### 2) 混料

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，至原料磨均匀为止。

#### 3) 烧成

将上述混匀后的原料装入氧化铝坩埚中，加盖放入高温烧结炉中，原料放入后，高温烧结炉升至 1200-1400℃，恒温 2-3 小时，停止升温，随炉降至室温将产物取出。

#### 4) 后处理

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，粉料:水:球  $\approx 1:1:1$ ，球磨 2 小时，把粉浆装入烧杯中，用 2%  $(NH_4)_2CO_3$  溶液搅拌 2 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 120℃烘干，将烘干的荧光粉再经 260 目过筛，得到本发明的红色荧光粉。

5、根据权利要求 4 所述的高亮度高色纯度稀土钒磷酸钷钆铈红色荧光体的制备方法，其特征是称取  $Y_2O_3$  : 100 g,  $Eu_2O_3$ : 6.50 g,  $(NH_4)_2HPO_4$  : 85.30g,  $NH_4VO_3$  : 32.40g,  $H_3BO_3$ : 3.40g; 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；将混匀的物料装入氧化铝坩埚内并放入高温烧结炉中，将烧结炉温度升到 1250℃，恒温 2 小时，待炉温降至室温取出坩埚；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% $(NH_4)_2CO_3$  溶液搅拌 2 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 120℃烘干，将烘干的荧光粉再经 260 目过筛，得到 $(Y_{1-x}Eu_x)(P_{1-y}V_y)O_4$  红色荧光体。

6、根据权利要求 4 所述的高亮度高色纯度稀土钒磷酸钷钆铈红色荧光体的制备方法，其特征是称取  $Y_2O_3$  : 100 g,  $Gd_2O_3$  : 42.20 g,  $Eu_2O_3$  : 8.20 g,  $(NH_4)_2HPO_4$  : 100.00g,  $NH_4VO_3$  : 54.50g,  $Na_2CO_3$  : 10.70g; 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；将混匀的物料装入氧化铝坩埚内并放入高温烧结炉中，将烧结炉温度升到 1250℃，恒温 2 小时，待炉温降至室温取出坩埚；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% $(NH_4)_2CO_3$  溶液搅拌 2 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 120℃烘干，将烘干的荧光粉再经 260 目过筛，得到 $(Y_{1-x-y}Gd_xEu_y)(P_{1-z}V_z)O_4$  红色荧光体。

7、根据权利要求 4 所述的高亮度高色纯度稀土钒磷酸钷钆铈红色荧光体的制备方法，其特征是称取  $Y_2O_3$  : 100 g,  $Gd_2O_3$  : 43.98 g,  $Eu_2O_3$  : 14.90 g,  $(NH_4)_2HPO_4$  : 96.10g,  $V_2O_5$ : 44.10g,  $Na_2CO_3$ : 15.00g; 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；将混匀的物料装入氧化铝坩埚内并放入高温烧结炉中，将烧结炉温度升到 1250℃，恒温 2 小时，待炉温降至室温取出坩埚；将出炉物料破碎，装入球

磨罐中，加入水和  $\phi 3\text{mm}$  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%  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  溶液搅拌 2 小时，而后用 70-80 $^\circ\text{C}$  热去离子水洗至中性，经 400 目过筛，抽滤后于烘箱中 120 $^\circ\text{C}$  烘干，将烘干的荧光粉再经 260 目过筛，得到  $(\text{Y}_{1-x-y}\text{Gd}_x\text{Eu}_y)(\text{P}_{1-z}\text{V}_z)\text{O}_4$  红色荧光体。

8、根据权利要求 4 所述的高亮度高色纯度稀土钒磷酸钷钆铕红色荧光体的制备方法，其特征是称取  $\text{Y}_2\text{O}_3 : 100\text{ g}$ ， $\text{Gd}_2\text{O}_3 : 42.20\text{ g}$ ， $\text{Eu}_2\text{O}_3 : 8.20\text{ g}$ ， $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 : 92.30\text{ g}$ ， $\text{V}_2\text{O}_5 : 42.40\text{ g}$ ， $\text{Na}_2\text{CO}_3 : 10.95\text{ g}$ ， $\text{Li}_3\text{PO}_4 : 0.025\text{ g}$ ， $\text{KF} : 0.008\text{ g}$ ；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；将混匀的物料装入氧化铝坩埚内并放入高温烧结炉中，将烧结炉温度升到 1250 $^\circ\text{C}$ ，恒温 2 小时，待炉温降至室温取出坩埚；将出炉物料破碎，装入球磨罐中，加入水和  $\phi 3\text{mm}$  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%  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  溶液搅拌 2 小时，而后用 70-80 $^\circ\text{C}$  热去离子水洗至中性，经 400 目过筛，抽滤后于烘箱中 120 $^\circ\text{C}$  烘干，将烘干的荧光粉再经 260 目过筛，得到  $(\text{Y}_{1-x-y}\text{Gd}_x\text{Eu}_y)(\text{P}_{1-z}\text{V}_z)\text{O}_4$  红色荧光体。

9、根据权利要求 4 所述的高亮度高色纯度稀土钒磷酸钷钆铕红色荧光体的制备方法，其特征是称取  $\text{Y}_2\text{O}_3 : 100\text{ g}$ ， $\text{Gd}_2\text{O}_3 : 42.20\text{ g}$ ， $\text{Eu}_2\text{O}_3 : 8.20\text{ g}$ ， $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4 : 92.30\text{ g}$ ， $\text{V}_2\text{O}_5 : 42.40\text{ g}$ ， $\text{Na}_2\text{CO}_3 : 14.30\text{ g}$ ；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；将混匀的物料装入氧化铝坩埚内并放入高温烧结炉中，将烧结炉温度升到 1350 $^\circ\text{C}$ ，恒温 2 小时，待炉温降至室温取出坩埚；将出炉物料破碎，装入球磨罐中，加入水和  $\phi 3\text{mm}$  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%  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$  溶液搅拌 2 小时，而后用 70-80 $^\circ\text{C}$  热去离子水洗至中性，经 400 目过筛，抽滤后于烘箱中 120 $^\circ\text{C}$  烘干，将烘干的荧光粉再经 260 目过筛，得到  $(\text{Y}_{1-x-y}\text{Gd}_x\text{Eu}_y)(\text{P}_{1-z}\text{V}_z)\text{O}_4$  红色荧光体。

## 高色纯度稀土钒磷酸钷钆铈红色荧光体及其制造方法

### 技术领域

本发明属于发光材料技术领域，涉及一种在真空紫外线或紫外线激发下发射红色荧光的稀土钒磷酸盐红色荧光体及其制造方法。

### 背景技术

近几年，在世界平板显示市场中，等离子体平板显示（PDP）以它独特的优点，正在迅猛发展。PDP显示器是利用气体放电产生真空紫外线激发荧光粉发光，实现彩色显示，因此荧光粉是关键。不仅要求荧光粉发光亮度高，余辉短，而且要具有较高的色纯度。目前，国内外普遍使用的PDP红色荧光粉主要是 $(Y_{1-x-y}Gd_xEu_y)BO_3$ ，这种荧光粉虽然发光亮度占优势，但因主发射波长为593nm，色纯度较差，影响PDP的显示色域。作为PDP红粉除采用 $(Y_{1-x-y}Gd_xEu_y)BO_3$ 外，有时也采用 $Y_2O_3:Eu$ （主发射波长为619nm）来扩大PDP的显示色域，但是 $Y_2O_3:Eu$ 要比 $(Y_{1-x-y}Gd_xEu_y)BO_3$ 发光亮度低很多，无疑会带来亮度的损失，影响PDP显示器的应用，因此人们要求提供性能更为优良的发光材料。

### 发明内容

本发明的目的是提供一种在真空紫外线激发下，发光亮度高，并具有高色纯度荧光体的稀土钒磷酸钷钆铈红色荧光体及其制造方法，该种荧光体不仅适用于彩色等离子体平板显示器（PDP），而且也适用与紫外线或电子束激发的光致发光材料或阴极射线发光材料。

本发明稀土钒磷酸钷钆铈红色荧光体的化学表达式如下：



式中： $0 < x \leq 0.9$ ， $0.01 \leq y \leq 0.4$ ， $0 < z \leq 0.9$

本发明稀土钒磷酸钷钆铈红色荧光体的激活剂材料为含 $Eu^{3+}$ 的氧化物，浓度范围 $y$ 为0.01-0.4摩尔。

本发明的高亮度高色纯度的红色荧光体的制备工艺步骤如下：

### 1、备料

按本发明稀土钒磷酸钷钆铈红色荧光体化学表达式  $(Y_{1-x-y}Gd_xEu_y)(P_{1-z}V_z)O_4$  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  $(NH_4)_2HPO_4$ 、 $NH_4VO_3$  或  $V_2O_5$  和  $Na_2CO_3$ 、 $K_2CO_3$ 、 $Li_3PO_4$ 、 $H_3BO_3$ 、 $BaF_2$ 、 $KF$  中的 1-3 种。

### 2、混料

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，至原料磨均匀为止。

### 3、烧成

本发明采用一步烧成法。

具体作法是，将上述混匀后的原料装入氧化铝坩埚中，加盖放入高温烧结炉中，原料在室温放入。原料放入后，高温烧结炉升至 1200-1400℃，恒温 2-3 小时，停止升温，随炉降至室温将产物取出。

### 4、后处理

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，粉料:水:球 $\approx$ 1:1:1，球磨 2 小时，把粉浆装入烧杯中，用 2%  $(NH_4)_2CO_3$  溶液搅拌 2 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 120℃ 烘干，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) 本发明的稀土钒磷酸钷钆铈红色荧光体是一种高色纯度的红色荧光粉；

(2) 基质中适量的钆取代钷，改善荧光体的抗 VUV 辐射性能；

(3) 提出满意的激活剂  $Eu^{3+}$  的浓度范围，实验结果显示，最佳浓度为 0.04mol；

(4) 提出满意的钆、钷配比和钒、磷配比，实验结果显示， $Gd^{3+}$  的最佳浓度为 0.2mol，

$Y^{3+}$  的最佳浓度为 0.76mol；

(5) 选用少量金属碳酸盐作为助熔剂, 不仅降低了灼烧温度, 而且提高发光亮度, 促进晶体生长;

(6) 制造工艺简单, 易于操作, 适宜批量生产。

### 具体实施方式

#### 实施例 1

称取  $Y_2O_3$  : 100 g,  $Eu_2O_3$ : 6.50 g,  $(NH_4)_2HPO_4$ : 85.30g,  $NH_4VO_3$  : 32.40g,  $H_3BO_3$ : 3.40g, 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。将混匀的物料装入氧化铝坩埚内并放入高温烧结炉中, 将烧结炉温度升到 1250℃, 恒温 2 小时, 待炉温降至室温取出坩埚。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%  $(NH_4)_2CO_3$  溶液搅拌 2 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 120℃ 烘干, 将烘干的荧光粉再经 260 目过筛, 经检测即得到  $(Y_{1-x}Eu_x)(P_{1-y}V_y)O_4$  红色荧光体, 在 147nm 激发下相对发光强度为 100。

#### 实施例 2

称取  $Y_2O_3$  : 100 g,  $Gd_2O_3$  : 42.20 g,  $Eu_2O_3$  : 8.20 g,  $(NH_4)_2HPO_4$  : 100.00g,  $NH_4VO_3$  : 54.50g,  $Na_2CO_3$  : 10.70g, 其余条件同实施例 1, 经检测即得到  $(Y_{1-x-y}Gd_xEu_y)(P_{1-z}V_z)O_4$  红色荧光体, 在 147nm 激发下相对发光强度为 105.4。

#### 实施例 3

称取  $Y_2O_3$  : 100 g,  $Gd_2O_3$  : 43.98 g,  $Eu_2O_3$  : 14.90 g,  $(NH_4)_2HPO_4$  : 96.10g,  $V_2O_5$ : 44.10g,  $Na_2CO_3$ : 15.00g, 其余条件同实施例 1, 经检测即得到  $(Y_{1-x-y}Gd_xEu_y)(P_{1-z}V_z)O_4$  红色荧光体, 在 147nm 激发下相对发光强度为 75.6。

#### 实施例 4

称取  $Y_2O_3$  : 100 g,  $Gd_2O_3$  : 160.50g,  $Eu_2O_3$  : 34.60 g,  $(NH_4)_2HPO_4$  : 155.95g,  $V_2O_5$  : 71.60g,  $Na_2CO_3$  : 26.10g, 其余条件同实施例 1, 经检测即得到  $(Y_{1-x-y}Gd_xEu_y)(P_{1-z}V_z)O_4$  红色荧光体, 在 147nm 激发下相对发光强度

为 90.9。

#### 实施例 5

称取  $Y_2O_3$  : 100 g,  $Gd_2O_3$  : 42.20 g,  $Eu_2O_3$  : 8.20 g,  $(NH_4)_2HPO_4$  : 92.30g,  $NH_4VO_3$  : 54.50g,  $Na_2CO_3$  : 10.40g, 其余条件同实施例 1, 经检测即得到 $(Y_{1-x-y}Gd_xEu_y)(P_{1-z}V_z)O_4$  红色荧光体, 在 147nm 激发下相对发光强度为 92.5。

#### 实施例 6

称取  $Y_2O_3$  : 100 g,  $Gd_2O_3$  : 42.20 g,  $Eu_2O_3$  : 8.20 g,  $(NH_4)_2HPO_4$  : 92.30g,  $V_2O_5$  : 42.40g,  $Na_2CO_3$ : 10.95g,  $Li_3PO_4$ : 0.025g,  $KF$ :0.008g, 其余条件同实施例 1, 经检测即得到 $(Y_{1-x-y}Gd_xEu_y)(P_{1-z}V_z)O_4$  红色荧光体, 在 147nm 激发下相对发光强度为 84.5。

#### 实施例 7

称取  $Y_2O_3$  : 100 g,  $Gd_2O_3$  : 42.20 g,  $Eu_2O_3$ : 8.20 g,  $(NH_4)_2HPO_4$ : 92.30g,  $V_2O_5$ : 42.40g,  $Na_2CO_3$  : 14.30g, 其余条件同实施例 1, 经检测即得到 $(Y_{1-x-y}Gd_xEu_y)(P_{1-z}V_z)O_4$  红色荧光体, 在 147nm 激发下相对发光强度为 90.9。

#### 实施例 8

其它条件同实施例 7, 烧结炉温度为 1350℃, 恒温 2 小时, 经检测即得到 $(Y_{1-x-y}Gd_xEu_y)(P_{1-z}V_z)O_4$  红色荧光体, 在 147nm 激发下相对发光强度为 86.9。

实施例 9、称取  $Y_2O_3$ : 100 g,  $Gd_2O_3$  : 42.20 g,  $Eu_2O_3$  : 8.20g,  $(NH_4)_2HPO_4$  : 123.10g,  $V_2O_5$ : 21.20g,  $Na_2CO_3$  : 14.70g, 其余条件同实施例 1, 经检测即得到 $(Y_{1-x-y}Gd_xEu_y)(P_{1-z}V_z)O_4$  红色荧光体, 在 147nm 激发下相对发光强度为 57.3。