

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl<sup>6</sup>

C09K 11/77

# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 98106748.4

[43]公开日 1999年10月6日

[11]公开号 CN 1230582A

[22]申请日 98.3.26 [21]申请号 98106748.4  
 [71]申请人 中国科学院长春物理研究所  
 地址 130021 吉林省长春市延安大路1号  
 [72]发明人 刘行仁 马多多 裴轶惠

[74]专利代理机构 中国科学院长春专利事务所  
 代理人 周长兴

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图页数 1 页

[54]发明名称 稀土氧化物纳米荧光粉及其制备方法

[57]摘要

本发明是有关三价稀土离子激活的稀土氧化物纳米荧光粉及其制备方法。

这类纳米荧光粉的组成为 $(Ln_{1-x}R_x)_2O_3$ , 其中, Ln 为 Y, La, Gd, Lu; R 为其它三价稀土离子激活剂。采用尿素均相沉淀法, 尿素均相沉淀法与超声化学法相结合方法制造驱体。该前驱体在 900—1500℃ 空气中分解, 灼烧 0.5—3 小时, 即可得到本发明的纳米荧光粉。这类新型纳米荧光粉可用作 CRT, FED, PDP, 荧光灯以及陶瓷闪烁体等。

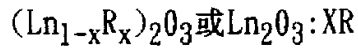


ISSN 1008-4274

## 权 利 要 求 书

---

1. 一种稀土纳米荧光粉, 其特征在于该荧光粉为纳米晶, 颗粒尺寸为1-100nm的三价稀土离子激活的稀土氧化物, 其通用化学表达式为:



其中, Ln为Y, La, Gd, Lu或从中选取一种以上;

R为三价的Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm;

$0 < X \leq 1.0$ 克原子。

2. 一种制造权利要求1所述的稀土纳米荧光粉的方法, 其特征包括尿素均相沉淀法和尿素均相沉淀法与超声化学法相结合方法制造前驱体, 该前驱体在900-1500℃空气中分解、灼烧0.5-3小时, 必要时, 掺 $\text{Pr}^{3+}$ 和 $\text{Tb}^{3+}$ 的稀土氧化物纳米荧光粉在弱还原气氛中灼烧, 以防止产生 $\text{Pr}^{4+}$ 和 $\text{Tb}^{4+}$ 。

3. 权利要求1所述的纳米荧光粉, 在阴极射线(电子束), 紫外和真空紫外光子, X射线及高能粒子激发下发射三价稀土离子各自特征的谱线, 可用作阴极射线管(CRT), 场发射显示器(FED), 等离子体平板显示器(PDP), 荧光灯及陶瓷闪烁体等。

# 说明书

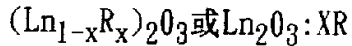
## 稀土氧化物纳米荧光粉及其制备方法

本发明涉及三价稀土离子激活的稀土氧化物纳米荧光粉及其制备方法。

纳米科学是八十年代后期诞生并正在飞速发展的新科学和技术。围绕纳米材料发展,出现一些新现象,新功能材料,促进人们的认识达到一个新层次。随着科学技术发展,人们对发光材料有着更高要求。颗粒尺寸在1-100nm范围的纳米荧光粉具有一些新功能特性,这是颗粒大小为微米级的传统体材料荧光粉所不能比拟的。因而,具有广阔应用价值。

本发明的目的是提供一种三价稀土离子激活的稀土氧化物纳米荧光粉及其制备方法。这类稀土纳米荧光粉在高压和低压电子束(阴极射线),紫外及真空紫外光子,X射线及高能粒子激发下发射红、绿、蓝等不同颜色的可见光。由于颗粒很小,粒径分布窄且为球形,比表面积( $\text{g}/\text{cm}^2$ )很大,可用作CRT阴极射线管,场发射平板显示器(FED),等离子体平板显示器(PDP),绿色照明工程的荧光灯以及陶瓷闪烁体等领域,提高器件的分辨率,节省材料,降低成本。

本发明的稀土氧化物纳米荧光粉其通用化学组成为:



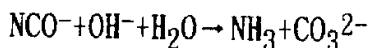
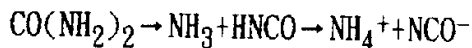
其中,Ln为Y,La,Gd,Lu或从中选取一种以上;

R为三价的Pr,Nd,Sm,Eu,Gd,Tb,Dy,Ho,Er,Tm;

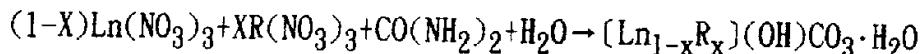
$0 < X \leq 1.0$ 克原子。

本发明采用均相沉淀法,或均相沉淀法与超声化学法相结合方法制造稀土纳米荧光粉。

均相沉淀法是控制溶液中的沉淀剂浓度,使之缓慢地增加,使溶液中的沉淀处于平衡状态,且沉淀能在整个溶液中均匀地出现。利用尿素加热分解,产生碳酸根沉淀剂:



在尿素溶液中成核时,控制溶液的PH,反应温度及反应物浓度,对产物颗粒大小的生成非常重要。最终产物为稀土碱式碳酸盐:



将此碱式碳酸盐作为前驱体,在900℃-1500℃下灼烧0.5-3小时,即得到三价稀土离子激活的稀土氧化物( $\text{Ln}_{1-x}\text{R}_x$ )<sub>2</sub>O<sub>3</sub>纳米荧光粉。

为了克服均相沉淀法在混合物共沉淀过程中,沉淀的不均匀性,本发明还采用均相沉淀法与超声化学法相结合方法。超声化学法是利用超声空化的原理(A.Henglein,Ultrasonics sonochemistry.1995,2(2):S115),在极短的时间内,在小的空化泡周围界面区域产生很高的温度,为化学反应提供了一个特殊的临界微环境。这种局域的高温和快速淬冷特征,使它具有高度的均一分散性,这为制造窄的粒径分布和掺杂均一的复合纳米体系提供一种很好的途径。

本发明的稀土氧化物纳米荧光粉,也称纳米发光材料,其制作方法简便,安全,无污染,原料来源宜得。

下面给出实施例和附图对本发明进行具体叙述。

实施例1.称取3.480gGd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和0.147gEu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,用浓度为1:1的硝酸加热溶解,为A溶液;称取60.06g尿素,用去离子水溶解,得到B溶液。将A和B溶液混合,去离子水稀释至1000ml,用浓度为1:1的氨水调至PH=7,在80-90℃水浴上恒温1-2小时,取下,放置使沉淀沉降。倾去上层清液,水洗沉淀物,离心分离,干燥,在空气中加热至900℃分解前驱体0.5小时,或在1200℃灼烧,即得到球形,颗粒尺寸分布窄,平均粒径大约为70nm的分散性好的Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.04Eu红色纳米荧光粉,经X射线衍射检测为立方结构,颗粒形貌和大小如图1所示。在254nm紫外光和阴极射线激发下发射强的红光,其发射光谱如图2所示,为典型的Eu<sup>3+</sup>的4f-4f的电子组态跃迁发射,主发射峰611nm为<sup>5</sup>D<sub>0</sub>→<sup>7</sup>F<sub>2</sub>能级跃迁发射。

实施例2.称取2.168gY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和0.147gEu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,用浓度为1:1的硝酸加热溶解,为A溶液;称取60.06g尿素,用去离子水溶解,得到B溶液。将A和B溶液混合,去离子水稀释至1000ml,用浓度为1:1的氨水调至PH=7,混合液置于超声容器中,调节超声频率和功率,使反应发生。取出,放置使沉降,倾去上层清液,水洗沉淀物,离心分离,干燥,在空气中加热至900℃热分解1小时,或更高温度下灼烧,即可得到球形,颗粒尺寸分布窄,分散性好的Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.04Eu红色纳米荧光粉,经X射线衍射检测为立方结构,其纳米晶粒颗粒形貌如图3透射电镜照片所示。

实施例3.称取3.128gLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,其余条件同实施例1,即可得到球形La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.04Eu纳米红色荧光粉。

实施例4.按实施例1方法,将前驱体在空气中加热至1350℃以上,可得到球形单斜晶体结构的Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.04Eu纳米荧光粉。在短波UV,阴极射线激发下发射峰在623nm的红光,它的发射光谱与立方结构的Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:Eu纳米荧光粉完全不同。

实施例5. 称取1.378gY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 1.269gGd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及1.41gEu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 其余条件同实施例2, 即可得到球形立方结构(Y<sub>0.61</sub>Gd<sub>0.35</sub>Eu<sub>0.04</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>红色纳米荧光粉, 在UV光, 阴极射线, X射线等激发下发出强的红光。

实施例6. 称取2.247gY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及0.017gPr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 其余条件同实施例2, 即可得到Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.005Pr纳米荧光粉, 在UV光, 阴极射线, X射线等激发下发射Pr<sup>3+</sup>的特征红光。

实施例7. 称取2.145gY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及0.174gSm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 其余条件同实施例2, 即可得到Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.05Sm纳米荧光粉, 在UV光, 阴极射线, X射线等激发下发射Sm<sup>3+</sup>的特征橙红光。

实施例8. 称取2.235gY<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及0.039gTm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 其余条件同实施例2, 即可得到Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.01Tm纳米荧光粉, 在UV光, 阴极射线, X射线等激发下发射Tm<sup>3+</sup>的特征蓝光。

实施例9. 称取3.589gGd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及0.034gNd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 其余条件同实施1, 即可得到Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.01Nd, 在UV光, 电子束及X射线等激发下发射Nd<sup>3+</sup>的特征红外光。

实施例10. 称取3.443gGd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及0.187gTb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, 其余条件同实施1, 即可得到Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.05Tb, 在UV光, 电子束及X射线等激发下发射Tb<sup>3+</sup>的特征绿光。

实施例11. 称取3.589gGd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及0.038gHo<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 其余条件同实施1, 即可得到Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.01Ho, 在UV光, 电子束及X射线等激发下发射Ho<sup>3+</sup>离子特征的兰和绿发射组成的白光。

实施例12. 称取3.225gLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及0.033gPr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 其余条件同实施1, 即可得到La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.01Pr, 在UV光, 电子束及X射线等激发下发射Pr<sup>3+</sup>的特征绿光。

实施例13. 称取2.932gLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及0.374gTb<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, 其余条件同实施1, 即可得到La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.1Tb, 在UV光, 电子束及X射线等激发下发射Tb<sup>3+</sup>的特征绿光。

实施例14. 称取3.225gLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及0.037gDy<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 其余条件同实施1, 即可得到La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.01Dy, 在UV光, 电子束及X射线等激发下发射Dy<sup>3+</sup>的特征带白的黄光。

实施例15. 称取3.242gLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>及0.019gEr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 其余条件同实施1, 即可得到La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>:0.005Er, 在UV光, 电子束及X射线等激发下发射Er<sup>3+</sup>的特征绿光。

# 说明书附图

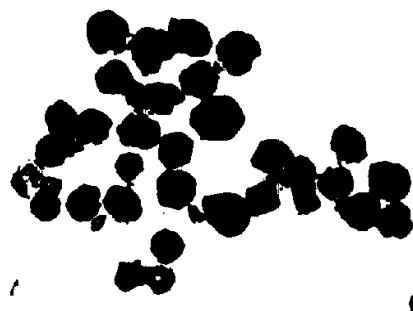


图1

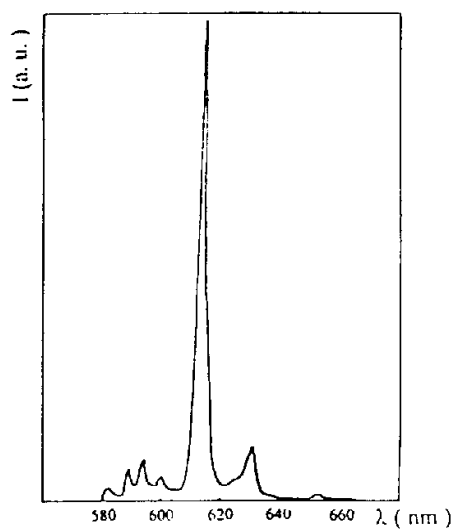


图2



图3