

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C09K 11/81

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99112976.8

[43]公开日 2000年12月13日

[11]公开号 CN 1276406A

[22]申请日 1999.6.3 [21]申请号 99112976.8

[71]申请人 中国科学院长春物理研究所

地址 130021 吉林省延安大路1号

[72]发明人 刘行仁 王晓君

[74]专利代理机构 中国科学院长春专利事务所

代理人 李恩庆

权利要求书1页 说明书4页 附图页数0页

[54]发明名称 高效稀土磷酸盐绿色荧光体及制备方法

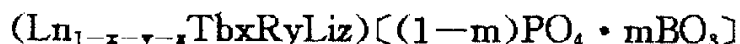
[57]摘要

本发明属于发光材料技术领域,涉及一种至少含有一种钇、镧、钆和铈的稀土元素以及锂和硼的磷酸盐,以 Tb^{3+} 离子为主激活剂、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Dy^{3+} 作共激活剂。它们的用量在相当大的范围内可取代 Y^{3+} 、 La^{3+} 、 Gd^{3+} 、 Lu^{3+} 。经高温灼烧制备而成。其化学组成为 $(Ln_{1-x-y-z}TbxRyLiz)[(1-m)PO_4 \cdot mBO_3]$ 。本发明在VUV光,短波UV光,电子束和X射线激发下,发射峰值在544nm的强绿光。荧光体性能稳定,特别适用作彩色等离子体平板显示器PDP的绿色荧光体,也可用作低压荧光灯和无汞荧光灯的绿色荧光体。

ISSN 1008-4274

权 利 要 求 书

1. 一种高效稀土磷酸盐绿色荧光体,其特征是化学组成为



式中 Ln 为 Y, La, Gd 和 Lu 中至少选取其中一种稀土元素; R 为 Ce, Pr, Dy 稀土元素; 其中 $0 < x < 0.5$, $0 \leq y < 0.4$, $0 < z < 0.2$, $0 < m < 0.15$ 。

2. 根据权利要求 1 所述的高效稀土磷酸盐绿色荧光体,其特征是含有 Tb 和 Ce 元素的组成中,铽的量以原子比 $\text{Tb}/(\text{Ce}+\text{Tb})$ 表示,不应大于 75%。

3. 根据权利要求 1 所述的高效稀土磷酸盐绿色荧光体的制备方法,其特征是步骤包括:按化学配比称料,混磨配料,首先在 $700^\circ\text{C} \sim 950^\circ\text{C}$ 予烧一次,然后在弱还原气氛中,在 $1050^\circ\text{C} \sim 1350^\circ\text{C}$ 进行第二次灼烧,最后对产品进行后处理;所用的原料为稀土氧化物,磷酸氢二铵,锂盐和硼化物。

4. 根据权利要求 3 所述高效稀土磷酸盐绿色荧光体的制备方法,其特征是锂盐为含氧的锂盐或锂的卤化物;硼化物为硼酸,氧化硼,硼砂等。

5. 根据权利要求 4 所述高效稀土磷酸盐绿色荧光体的制备方法,其特征是含氧锂盐为 Li_2CO_3 , Li_3PO_4 , $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 。

6. 根据权利要求 4 所述高效稀土磷酸盐绿色荧光体的制备方法,其特征是锂的卤化物为 LiF , LiCl 。

7. 根据权利要求 3 所述高效稀土磷酸盐绿色荧光体的制备方法,其特征是磷酸氢二铵的用量,过量 5—15wt%。

8. 根据权利要求 1 所述高效稀土磷酸盐绿色荧光体,其特征是用于彩色等离子体平板显示器 PDP,也可用于低压汞放电荧光灯和无汞荧光灯中。

9. 根据权利要求 1 所述高效稀土磷酸盐绿色荧光体的制备方法,其特征是用稀土可溶性盐类和磷酸水溶液反应;反应沉淀物稀土磷酸盐和适当量的锂盐与硼酸混合、灼烧。

10. 根据权利要求 9 所述高效稀土磷酸盐绿色荧光体的制备方法,其特征是稀土可溶性盐为硝酸盐或氯化物水溶液。

高效稀土磷酸盐绿色荧光体及制备方法

本发明属于发光材料技术领域,涉及一种含有锂和硼,由 Tb^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Pr^{3+} 、 Dy^{3+} 等离子作激活剂和共激活剂的稀土磷酸盐绿色荧光体。

最近几年,一种新型平板显示器——彩色等离子体平板显示器(PDP)发展迅速,这种 PDP 显示器具有大尺寸、重量轻及平板化等优点,它也是利用惰性气体放电而发光的。在 PDP 器件的前后屏玻璃之间制成许多放电空间,通过辉光放电产生的真空紫外光(VUV)激发红、绿、蓝三基色荧光粉发光,从而实现彩色显示。Ne—Xe 混合气体辉光放电产生一些 VUV 光,其中 147nm VUV 光发光强度高,能量大,所以 PDP 主要用它来作激发光源,激发荧光体发光。还有一些 VUV 光也激发荧光体。PDP 显示器面临一个重要问题是急需发光效率高的荧光体。

稀土磷酸盐 $LnPO_4$ ($Ln=Y, La, Gd$) 可有效地被 Tb^{3+} 、 Ce^{3+} 、 Eu^{3+} 等稀土离子激活。人们早在 60—70 年代就指出,这类荧光体在 X 射线,电子束和紫外光子激发下产生高效发光,特别是 $(La, Ce, Tb)PO_4$ 可被用作短波紫外光激发的荧光灯的绿色荧光体。我们对这类灯用稀土磷酸盐绿色荧光体的结构、制造方法及性能作了全面介绍(中国照明电器,1994,第 5 期,1—8 页)。日本特开平 5—171143(1993 年 7 月)和特开平 6—128565(1994 年 5 月)有关稀土磷酸盐荧光体的制造方法的专利;中国“高性能磷酸盐绿色荧光粉及其制备方法”(CN1082096A,1994 年 2 月),“灯用绿色荧光粉”(CN1104235A,1995 年 6 月)以及“小颗粒磷酸铜铈钽磷光体及其制备方法”(CN1179459A,1998 年 4 月)等专利都是叙述在短波紫外光 254nm 激发下产生绿光,用于汞气体放电荧光灯的 $(Ln, Ce, Tb)PO_4 \cdot WM$, $(La, Ce, Tb)_2O_3 \cdot (1-m-n)P_2O_5 \cdot zLi_2O \cdot mSiO_2 \cdot nB_2O_3$ 及 $LaPO_4:Ce, Tb$ 绿色荧光体。这些荧光体的温度猝灭性能差,严重影响它们的使用。法国的罗纳·布朗克化学公司在中国、欧洲、法国分别就同一内容申请了名称为“基于稀土磷酸盐的化合物用作等离子体系统中的

发光体”的专利(CN1146478A,1997年;EP0751201A,1997年;FR9507759)。这项专利申请,公开了用在等离子体系统中稀土磷酸盐化合物发光体的组成,含量,LaPO₄:Tb及LaPO₄:Ce,Tb等发光体的制造,颗粒的大小,以及在200nm和160nm真空紫外光下的相对效率。所给的实例极为简单,制备方法复杂,生成超细颗粒多,难过滤,烧成物易结块,且发光体性能不稳定,温度猝灭性能差,影响在PDP显示器中的应用。

本发明的目的是提供一种以稀土磷酸盐为基质,少量硼酸根取代磷酸根,由Tb³⁺、Ce³⁺、Pr³⁺、Dy³⁺等离子作激活剂和共激活剂的高效稀土磷酸盐绿色荧光体。其中Tb³⁺为主激活剂。采用简便、可靠制备方法得到含有硼和锂的发光和温度特性更优的稀土磷酸盐绿色荧光体。这种高效荧光体既特别适用于彩色等离子体平板显示器PDP,也可用于气体放电荧光灯和无汞荧光灯中。

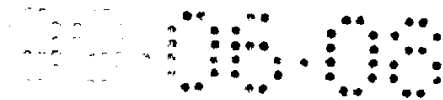
本发明主要依据Tb³⁺、Pr³⁺、Ce³⁺及Dy³⁺等离子具有高的4f能态及4f能级,它们对真空紫外光和短波紫外光有强的吸收,其它稀土离子可以敏化Tb³⁺的绿色发光,从而获得一类在VUV和UV光激发下,发光效率均很高的绿色荧光体。

本发明选用的基质为LnPO₄稀土磷酸盐,其中Ln是Y,La,Gd或Lu中至少一种。这种稀土磷酸盐在VUV光谱区有很强的吸收。然后用上述的三价稀土离子作激活剂和共激活剂组成荧光体。部分锂和硼也成为基质的组成部分。锂和硼作为基质的组成部分,可提高这种绿色荧光体的结晶质量和发光强度,改善荧光体热稳定性和耐温度猝灭性能。少量BO₃根取代PO₄根的作用,类似YVO₄:Eu荧光体中,部分PO₄根取代VO₄根后,大大改善温度特性。稀土磷酸盐中掺硼酸和锂盐后,晶体结构不发生变化。

本发明的化学组成可用(Ln_{1-x-y-z},TbxRyLiz)[(1-m)PO₄·mBO₃]表达,式中Ln为Y,La,Gd和Lu中至少选取其中一种,R为Ce,Pr,Dy等稀土元素。式中0<x<0.5,0≤y<0.4,0<z<0.2,0<m<0.15。

本发明的一个具体实例,如果R选择稀土Ce,那么含有Tb和Ce的荧光体中,铽的量以原子比Tb/(Ce+Tb)表示,不应大于75%。

本发明的荧光体的制备方法主要采用干法,这种方法简便。即按化学反应



计量比,称取相应的稀土氧化物和磷酸氢二铵,含锂的盐类,硼化物充分混合磨均,首先在 700°C — 950°C 预烧 0.5~3 小时后,取出磨均,再在 1050°C — 1350°C 进行第二次灼烧,约 1—3 小时。这个过程是在弱还原气氛中进行。荧光体烧成后,经过选粉、破碎、酸洗、烘干等产品后处理程序。

采用还原性气氛是为了使 Ce^{4+} 、 Pr^{4+} 、 Dy^{4+} 及 Tb^{4+} 充分还原为三价,提高发光效率,减少猝灭中心。还原气氛可由碳粒在空气中燃烧产生,或由一定比例(如 95:5) N_2+H_2 气组成的混合气体,或由氨气热分解产生。

加入的锂盐可以是含氧的锂盐或锂的卤化物,如 Li_2CO_3 、 Li_3PO_4 、 $\text{Li}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 、 LiF 、 LiCl 等;加入硼化物为硼酸、氧化硼、硼砂等。为防止磷酸氢二铵在加热过程中热分解,损失磷含量,实际称重可过量 5~20wt%。

本发明荧光体的制造方法,也可用溶液沉淀法,即稀土的可溶性盐类,如硝酸盐水溶液和磷酸水溶液反应,反应沉淀物稀土磷酸盐和适当量的锂盐和硼酸(氧化硼等)混合,在上述灼烧制备方法下合成。

将所制得的荧光体沉积在玻璃片上,放入真空紫外辐射激发发光设备中,选用 149.5nm 和 175.2nmVUV 光激发,测量样品的相对发光强度。这两条 VUV 光与彩色等离子体平板显示器 PDP 的工作条件相接近。由本发明制备的含硼和锂的稀土磷酸盐荧光体,在空气中加热到 600°C ,20 分钟后荧光体冷却至室温,然后在 VUV 光或 254nmUV 光激发下,相对发光强度下降小于 1%。这一特性对 PDP 器件和荧光灯的制造工艺来说是极其重要的,因为 PDP 荧光屏烘烤和荧光灯的烤管温度是很高的。

下述几个实施例予以详细说明。

实施例 1:

称取 La_2O_3 40.000g, Tb_4O_7 11.590g, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 42.755g, Li_3PO_4 0.287g, H_3BO_3 0.960g。磨混均匀,放在刚玉坩埚中,盖盖,在 800°C 予烧 2 小时,取出炉料,仔细磨均,在弱还原气氛(可以由碳粒燃烧产生,或 5% H_2 +95% N_2 气混合组成)中, 1100°C 灼烧 2 小时,冷却至 800°C 以下取出,产物经选粉,破碎,用酸浸洗,然后用热去离子水洗至中性,烘干。得到组成为 $(\text{La}_{0.792}\text{Tb}_{0.200}\text{Li}_{0.024})(0.95\text{PO}_4 \cdot 0.05\text{BO}_3)$ 磷酸盐荧光体,在 175.2nm 和 149.



5nmVUV 光激发下,发射强绿光,发射峰为 544nm,其发光强度分别为 100 和 100。

实施例 2:

称取 La_2O_3 23.370g, Tb_4O_7 6.780g, Pr_6O_{11} 0.031g, Li_3PO_4 0.168g, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 25.011g, H_3BO_3 0.561g。磨混均匀,按实例 1 方法制备,得到组成为 $(\text{La}_{0.791}\text{Tb}_{0.200}\text{Pr}_{0.001}\text{Li}_{0.024})(0.95\text{PO}_4 \cdot 0.05\text{BO}_3)$ 绿色荧光体。在 VUV 光激发下,发射强绿光,发射峰为 544nm。在 175.2nm 和 149.5nmVUV 光激发下,其发光强度分别为 102.5 和 106。

实施例 3:

称取 Y_2O_3 30.000g, Tb_4O_7 13.797g, CeO_2 25.408g, Li_2CO_3 0.5453g, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 67.860g, H_3BO_3 1.521g,磨混均匀,按实例 1 方法合成,所获得的组成为 $(\text{Y}_{0.54}\text{Ce}_{0.3}\text{Tb}_{0.15}\text{Li}_{0.03})(0.95\text{PO}_4 \cdot 0.05\text{BO}_3)$ 荧光体。在 VUV 和短波 UV 光及电子束激发下,发射强绿光,发射峰为 544nm。由 175.2nm 和 149.5nmVUV 光激发,其发光强度分别为 103.7 和 110。荧光体在空气中 600℃ 下加热 20 分钟后,其亮度与未加热时的相同,即荧光体的热稳定性很好。

实施例 4

称取 Gd_2O_3 40.000g, Tb_4O_7 16.769g, CeO_2 23.162g, Li_3PO_4 0.415g, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ 61.862g, H_3BO_3 1.386g,磨混均匀,按实例 1 方法合成。得到组成 $(\text{Gd}_{0.492}\text{Ce}_{0.30}\text{Tb}_{0.20}\text{Li}_{0.024})(0.95\text{PO}_4 \cdot 0.05\text{BO}_3)$ 绿色荧光体。在 VUV175.2nm 和 149.5nm 激发下,其发光强度分别为 106 和 103,发射峰为 544nm。

实施例 5

称取实例 3 中的稀土氧化物,用硝酸溶解,用去离子水稀释稀土溶液,然后加热至 80℃ 恒温,不断搅拌下,仔细滴加 10% 的草酸溶液,使之生成稀土草酸盐沉淀。用热去离子水洗涤沉淀数次,过滤烘干,然后在 900℃ 加热分解 2 小时,得到含有 Y、Ce、Tb 混合均匀的氧化物。将这种混合稀土氧化物和实例 3 中的 $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$, Li_2CO_3 及 H_3BO_3 磨混均匀。按实例 1 方法制备,即可得到和实例 3 相同的高效绿色荧光体,其颗粒度 $d_{50} = 5\mu\text{m}$,且分布均匀。