



# [12] 发明专利说明书

专利号 ZL 200510038956.1

[45] 授权公告日 2007年3月28日

[11] 授权公告号 CN 1307283C

[22] 申请日 2005.4.19

[21] 申请号 200510038956.1

[73] 专利权人 南京工业大学

地址 210009 江苏省南京市新模范马路5号

[72] 发明人 朱宪忠 王海波 崔燕 张宝平  
黄如喜 王苏 陈鹏

[56] 参考文献

CN1303814A 2001.7.18

CN1546606A 2004.11.17

CN1082090A 1994.2.16

US5746944A 1998.5.5

CN1276406A 2000.12.13

审查员 高志纯

[74] 专利代理机构 南京天华专利代理有限责任公司

代理人 徐冬涛 刘成群

权利要求书2页 说明书5页

[54] 发明名称

一种真空紫外线激发的绿色荧光粉及其制造方法

[57] 摘要

本发明属发光材料领域，公开了一种真空紫外线激发的绿色荧光粉及其制造方法。本发明涉及的荧光粉化学组成式为： $(1-a)M_2O_3 \cdot aTb_2O_3 \cdot (1-b)B_2O_3 \cdot bP_2O_5$ ，其中， $0.01 \leq a \leq 0.25$ ， $0 \leq b \leq 1$ ，M为Y、Gd、Dy、Lu、Sc、Ce、La、Sm中的至少一种。该绿色荧光粉的制造方法是：先用草酸共沉淀法制备稀土草酸盐，灼烧成稀土氧化物的混合体，再与适量的硼化合物或/和磷化合物混合均匀，在还原性气氛中灼烧，再经过适当的后处理即得成品。本发明的荧光粉的中心粒径在2-10 μm范围内任意可调，粒度分布窄；在真空紫外线激发下荧光粉亮度高，余辉时间短；工艺简单，成本低，适合大批量生产。

1. 一种真空紫外线激发的绿色荧光粉，其特征是：这种荧光粉的化学组成式为： $(1-a)M_2O_3 \cdot aTb_2O_3 \cdot (1-b)B_2O_3 \cdot bP_2O_5$ ，其中， $0.01 \leq a \leq 0.25$ ， $0 < b < 1$ ，M为Y、Gd、Dy、Lu、Sc、Ce、La、Sm中的至少一种。

2. 如权利要求1所述的真空紫外线激发的绿色荧光粉的制造方法，其特征是该方法包括下列步骤：

1)按所述绿色荧光粉化学组成式中阳离子的化学计量比，分别称取含相应阳离子的稀土化合物，放入同一容器中配制成澄清透明的稀土盐的水溶液A；

2)称取过量的草酸，配置成草酸水溶液，然后缓慢加入到稀土盐溶液A中，并不断搅拌，形成稀土的草酸沉淀物B；

3)用热水洗涤草酸沉淀物B数次，脱水，烘干，形成粉末状稀土草酸盐C；

4)将粉末状草酸盐C置于坩埚内，放入高温炉中灼烧，保温，形成稀土氧化物D；

5)按所述绿光荧光粉化学组成式称取过量的硼化合物和过量的磷化合物，并与稀土氧化物D混合均匀，形成混合物E；

6)将混合物E置于坩埚内，放入还原性气氛的高温炉内灼烧，保温，形成灼烧产物F；

7)将灼烧产物F、玻璃球和水一起放入球磨罐中球磨，形成粉浆G；

8)将粉浆G湿过筛，不能过筛的粉浆继续球磨后湿过筛，形成过湿筛后的粉浆H；

9)将粉浆H用热水洗涤，脱水，烘干，过筛，得到成品。

3. 根据权利要求2所述的绿色荧光粉的制造方法，其特征在于：步骤1)中采用的稀土化合物是稀土氧化物、稀土硝酸盐、稀土氯化物、稀土碳酸盐或稀土草酸盐；稀土化合物的纯度不低于99.9%；当其中至少一种稀土化合物为稀土氧化物、稀土碳酸盐或稀土草酸盐时，应按化学计量加入过量1-30%的硝酸或过量1-30%的盐酸缓慢加热溶解，以配置稀土盐的水溶液。

4. 根据权利要求2所述的绿色荧光粉的制造方法，其特征在于：步骤2)中草酸用量比化学计量过量1-50%；草酸溶液的浓度为0.01-5.00mol/L；稀土盐溶液的浓度为0.01-5.00mol/L；合成液的温度为5-100℃；草酸溶液的加入速度为10-1000ml/min；反应时合成液的pH值控制在1.0-5.5。

5. 根据权利要求2所述的绿色荧光粉的制造方法,其特征在于:步骤3)中热水温度为50-100℃;最后两次洗涤液的pH值之差不大于0.5;脱水采用离心或抽滤方式中的至少一种;烘干温度为80-200℃。

6. 根据权利要求2所述的绿色荧光粉的制造方法,其特征在于:步骤4)中灼烧温度为600-1100℃,保温时间为1-10小时;高温炉是箱式炉、管式炉或隧道炉中的一种。

7. 根据权利要求2所述的绿色荧光粉的制造方法,其特征在于:步骤5)中硼化合物是硼酸或硼酸铵中的至少一种;磷化合物是磷酸、磷酸二氢铵或磷酸氢二铵中的至少一种;硼化合物和磷化合物用量均比化学计量过量5%以上。

8. 根据权利要求2所述的绿色荧光粉的制造方法,其特征在于:步骤6)中灼烧温度为700-1500℃,保温时间为1-10小时;高温炉是箱式炉、管式炉或隧道炉中的一种;通过在坩埚内加入适量的活性炭并加盖密闭的方式,或者在高温炉内通以含氢1-80%的氢氮混合气的方式,使物料在还原性气氛中灼烧。

9. 根据权利要求2所述的绿色荧光粉的制造方法,其特征在于:步骤7)中球磨罐的转速为30-200rpm;灼烧产物、水、球的重量比为1:0.5-5.0:0.5-5.0;采用玻璃球球磨;玻璃球的直径为1-10mm;球磨时间为0.5-8小时。

10. 根据权利要求2所述的绿色荧光粉的制造方法,其特征在于:步骤8)中湿筛的筛网目数为50-400目。

11. 根据权利要求2所述的绿色荧光粉的制造方法,其特征在于:步骤9)热水温度为50-100℃;最后两次洗涤液的pH值之差不大于0.5;脱水采用离心或抽滤方式中的至少一种;烘干温度为80-200℃,筛网目数为50-400目。

## 一种真空紫外线激发的绿色荧光粉及其制造方法

### 技术领域

本发明属于发光材料领域，涉及一种在真空紫外线激发的发射绿色荧光的荧光粉，本发明还涉及该绿色荧光粉的制造方法。

### 背景技术

彩色等离子显示器（PDP）以及无汞荧光灯是根据气体放电原理制造的，玻璃腔内的气体在放电状态时可产生真空紫外线（VUV），波长范围为100-200nm。当VUV辐照到涂于玻璃腔内壁上的荧光粉时，荧光粉受激发光，从而实现图象显示或照明功能。

PDP和无汞荧光灯中一般采用红、绿、蓝三种荧光粉。目前普遍采用的绿色荧光粉为 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 。制备这种荧光粉的方法很多，但是目前工业化生产时全部采用固相合成法，对发光起关键性作用的激活剂在荧光粉中不能达到完全均匀，影响产品质量。 $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$ 荧光粉的另一个缺点是余辉时间过长，虽然并不影响无汞荧光灯的质量，但却影响PDP的质量，特别是当显示快速运动的画面时这种影响尤其突出，会出现严重的“拖尾”现象。近年来的研究表明适当增加锰含量能缩短余辉时间，但这是以降低其发光亮度为代价的。

### 发明内容

本发明的目的是提供一种亮度高、余辉时间短的真空紫外线激发的绿色荧光粉。

本发明另一个目的是提供该荧光粉的制造方法。

为了实现上述目的，本发明采取以下技术方案：

一种真空紫外线激发的绿色荧光粉，它的化学组成式为： $(1-a)M_2O_3 \cdot aTb_2O_3 \cdot (1-b)B_2O_3 \cdot bP_2O_5$ ，其中， $0.01 \leq a \leq 0.25$ ， $0 \leq b \leq 1$ ，M为Y、Gd、Dy、Lu、Sc、Ce、La、Sm中的至少一种。

所述的真空紫外线激发的绿色荧光粉的制造方法，该方法包括下列步骤：

1) 按所述绿色荧光粉化学组成式中阳离子的化学计量比，分别称取含相应阳离子的稀土化合物，放入同一容器中配制成澄清透明的稀土盐的水溶液A。

2) 称取过量的草酸，配置成草酸水溶液，然后缓慢加入到稀土盐溶液A中，并不断

搅拌，形成稀土的草酸沉淀物 B；

3) 用热水洗涤草酸沉淀物 B 数次，脱水，烘干，形成粉末状稀土草酸盐 C；

4) 将粉末状草酸盐 C 置于坩埚内，放入高温炉中灼烧，保温，形成稀土氧化物 D；

5) 按所述绿光荧光粉化学组成式称取过量的硼化合物和/或过量的磷化合物，并与稀土氧化物 D 混合均匀，形成混合物 E；

6) 将混合物 E 置于坩埚内，放入还原性气氛的高温炉内灼烧，保温，形成灼烧产物 F；

7) 将灼烧产物 F、玻璃球和水一起放入球磨罐中球磨，形成粉浆 G；

8) 将粉浆 G 湿过筛，未能过筛的粉浆继续球磨后湿过筛，形成过湿筛后的粉浆 H；

9) 将粉浆 H 用热水洗涤，脱水，烘干，过筛，得到成品。

所述的绿色荧光粉的制造方法，其中步骤 1) 中采用的稀土化合物可以是稀土氧化物、稀土硝酸盐、稀土氯化物、稀土碳酸盐或稀土草酸盐；稀土化合物的纯度不低于 99.9%；当其中至少一种稀土化合物为稀土氧化物、稀土碳酸盐或稀土草酸盐时，应按化学计量加入过量 1-30% 的硝酸或过量 1-30% 的盐酸缓慢加热溶解，以配置稀土盐的水溶液。

所述的绿色荧光粉的制造方法，其中步骤 2) 中草酸用量比化学计量过量 1-50%；草酸溶液的浓度为 0.01-5.00mol/L；稀土盐溶液的浓度为 0.01 - 5.00mol/L；合成液的温度为 5-100℃；草酸溶液的加入速度为 10-1000ml/min；反应时合成液的 pH 值控制在 1.0-5.5。

所述的绿色荧光粉的制造方法，其中步骤 3) 中热水温度为 50-100℃；最后两次洗涤液的 pH 值之差并不大于 0.5；脱水可以采用离心或抽滤方式中的至少一种；烘干温度为 80-200℃。

所述的绿色荧光粉的制造方法，其中步骤 4) 中灼烧温度为 600-1100℃，保温时间为 1-10 小时；高温炉可以是箱式炉、管式炉或隧道炉中的一种。

所述的绿色荧光粉的制造方法，其中步骤 5) 中硼化合物可以是硼酸或硼酸铵中的至少一种；磷化合物可以是磷酸、磷酸二氢铵或磷酸氢二铵中的至少一种；硼化合物和磷化合物的用量均比化学计量过量 5% 以上。

所述的绿色荧光粉的制造方法，其中步骤 6) 中灼烧温度为 700-1500℃，保温时间为 1-10 小时；高温炉可以是箱式炉、管式炉或隧道炉中的一种；通过在坩埚内加入适

量的活性碳并加盖密闭的方式，亦可在高温炉内通以含氢 1-80% 的氢氮混合气的方式，使物料在还原性气氛中灼烧。

所述的绿色荧光粉的制造方法，其中步骤 7) 中球磨罐的转速为 30-200rpm；灼烧产物、水、球的重量比为 1:0.5-5.0:0.5-5.0；采用玻璃球球磨；玻璃球的直径为 1-10mm；球磨时间为 0.5-8 小时。

所述的绿色荧光粉的制造方法，其中步骤 8) 中湿筛的筛网目数为 50-400 目。

所述的绿色荧光粉的制造方法，其中步骤 9) 热水温度为 50-100℃；最后两次洗涤液的 pH 值之差不大于 0.5；脱水可以采用离心或抽滤方式中的至少一种；烘干温度为 80-200℃，筛网目数为 50-400 目。

本发明的优点是：

本发明的绿色荧光粉在真空紫外辐照下能有效激发，亮度高、余辉短，荧光粉的中心粒径在 2-10 μm 范围内任意可调，粒度分布窄。本发明的绿色荧光粉主要用于彩色等离子平板显示器（PDP）和无汞荧光灯，亦可用于其它利用真空紫外线激励的显示及照明器件。

本发明的绿色荧光粉的激活剂是通过共沉淀方式均匀地分布在粉晶内部，产品亮度高、一致性好。

本发明的绿色荧光粉的制备方法简单，生产成本低，能实现大批量生产。

具体实施方式

以下通过实施例对本发明作进一步的阐述。

一般性说明：下列实施例中采用的稀土化合物原料的纯度不低于 99.9%；其它化学试剂的纯度为分析纯或分析纯以上。硝酸或盐酸用量为按照化学计量比过量 1%-30%。草酸用量为按照化学计量比过量 1-50%。硼化合物和磷化合物过量 5%以上。

实施例 1

按照化学式： $0.6Y_2O_3 \cdot 0.15Gd_2O_3 \cdot 0.05Dy_2O_3 \cdot 0.2Tb_2O_3 \cdot 0.8B_2O_3 \cdot 0.2P_2O_5$ ，分别称取 0.6mol  $Y_2O_3$ 、0.15mol  $Gd_2O_3$ 、0.05mol  $Dy_2O_3$ 、0.1mol  $Tb_4O_7$ ，用 6.6mol 硝酸缓慢加热溶解，形成稀土硝酸盐溶液，并调整其浓度为 0.5mol/L，加热到 85℃，保温。称取草酸 3.3mol，并配制成 0.5mol/L 的溶液，加热到 85℃，缓慢加入到搅拌状态的上述的稀土硝酸盐溶液中（草酸加入速度为 75ml/min）。合成时温度控制在  $85 \pm 5^\circ C$ ，并不断滴入 10%的氨水溶液，使合成液 pH=3。反应结束后形成的沉淀物，用 80℃的去离子水洗涤 5 次，最后

两次洗涤液的 pH 值之差为 0.1，抽滤并脱水后置于瓷皿中在 120℃ 的烘箱中烘干，冷却后取出，置于高纯氧化铝坩埚中在隧道式电炉内灼烧。炉内恒温区温度为：1090±5℃，坩埚在恒温区内的停留时间为 5 小时。

坩埚出炉温度低于 50℃。称取 1.76mol 的硼酸及 0.44mol 磷酸二氢铵，与上述灼烧产物在混料机上混合 24 小时。混合料装入氧化铝坩埚，置于隧道式还原炉内灼烧，还原炉内不断通以氢氮混合气（含氢 5%）。炉内恒温区温度为：1200±5℃，坩埚在恒温区内的停留时间为 5 小时。坩埚出炉温度低于 50℃。灼烧产物经研碎后，再按灼烧产物：水：球=1:1:1.5 的重量比，将研碎后的灼烧产物、去离子水和直径为 3mm 的硬质玻璃球放入刚玉罐中球磨 3 小时，球磨罐的转速为 120rpm，过 200 目湿筛（未能过筛的粉浆继续球磨后湿过筛），得粉浆，用 80℃ 去离子水洗涤粉浆 5 次，最后两次洗涤液的 pH 值之差为 0.1，抽滤脱水，再置于搪瓷皿中在 120℃ 的烘箱内烘 8 小时并冷却，然后 200 目过筛，得到成品荧光粉。

#### 实施例 2

化学式为：0.71Lu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·0.10La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·0.04Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·0.15Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·0.4B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·0.6P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>，称取的稀土化合物的量分别为：0.71molLu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0.10molLa<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0.08molCe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、0.075molTb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>。硝酸用量为 6.4mol；四硼酸铵及磷酸氢二铵用量分别为 0.22mol 及 1.32mol。其余同实施例 1。

#### 实施例 3

化学式为：0.72Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·0.10Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·0.08Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·0.10Tb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·0.7B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·0.3P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>，称取的稀土化合物的量分别为：0.72molSc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、0.20molSmCl<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O、0.08molCe<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·5H<sub>2</sub>O、0.10molTb<sub>2</sub>(C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O，用 5.3mol 的盐酸溶解。硼酸及磷酸用量分别为 1.54mol 及 0.66mol。其余同实施例 1。

#### 实施例 4

将实施例 1 中的合成温度改为 60±5℃，其余同实施例 1。

#### 比较例

称取硅酸（纯度 4N，含二氧化硅 20.67%）305.2178g；氧化锌（纯度：4N，中心粒径 3μm）156.4049g；碳酸锰（纯度：4N，中心粒径 3μm，含锰 39.94%）11.0041g。将这三种粉末置于玛瑙研钵中仔细研磨，混合均匀后装入氧化铝坩埚，置于隧道式还原炉内灼烧。炉内恒温区温度为：1200±5℃，坩埚在恒温区内的停留时间为 5 小时，炉内通

以含氢 5%氢氮混合气。坩埚出炉温度低于 50℃。灼烧产物在坩埚中轻轻研碎。再按粉：水：球=1:1:1.5 的重量比，将研碎后的灼烧产物、去离子水和直径为 3mm 的硬质玻璃球放入刚玉罐中球磨 0.5 小时，粉浆在离心机上脱水，并用去离子水洗涤 5 次并脱水，再置于搪瓷皿中在 120℃的烘箱内烘 8 小时并冷却，然后 200 目过筛，得到  $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  荧光粉。

上述各例中的产品在真空紫外线激发下的性能测试结果见表 1：

表 1 本发明实施例 1-4 产品与比较例产品的性能比较

	发光亮度	粒度 $\mu m$	余辉时间 ms
比较例	100.0	4.3	19.3
实施例 1	107.1	3.7	10.1
实施例 2	106.2	3.6	10.0
实施例 3	109.4	3.7	9.9
实施例 4	106.2	2.9	10.1

在真空紫外线激发下的测试的结果表明：实施例 1-4 在发光亮度、粒度、余辉时间等方面与比较例相比有较明显的优势。