

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 99811821.4

[43]公开日 2001年12月26日

[11]公开号 CN 1328526A

[22]申请日 1999.8.31 [21]申请号 99811821.4

[30]优先权

[32]1998.9.3 [33]FR [31]9811036

[86]国际申请 PCT/FR99/02073 1999.8.31

[87]国际公布 WO00/14014 法 2000.3.16

[85]进入国家阶段日期 2001.4.6

[71]申请人 罗狄亚化学公司

地址 法国库伯瓦

[72]发明人 V·阿查姆保尔特 D·休谷宁

[74]专利代理机构 中国国际贸易促进委员会专利商标事务所

代理人 王杰

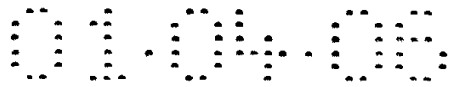
权利要求书2页 说明书8页 附图页数0页

[54]发明名称 含有两种掺杂剂的镧、镨、钇或钆的硼酸盐及其前体和其在等离子体或X射线系统中的用途

[57]摘要

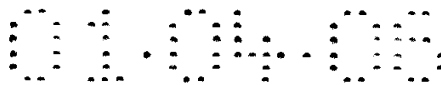
本发明涉及含有两种掺杂剂的镧、镨、钇或钆的硼酸盐、这种硼酸盐的前体和所述硼酸盐在等离子体或X射线系统中的用途。本发明的稀土金属硼酸盐对应于通式LnBO₃,其中Ln代表选自镧、镨、钇和钆的一或多种稀土金属,且其还包含选自能够收集电子的三价元素中的至少一种第一元素,例如镧、钐、铕和铈,和选自镨II和能够收集空穴的三价元素的至少一种第二元素,例如铈、铕、镨、铈、铅、铈、铈和铁。

ISSN 1008-4274



权 利 要 求 书

1. 通式为 LnBO_3 的稀土金属硼酸盐，其特征在于 Ln 代表选自镧、镨、钇和钆的一或多种稀土金属，且其还包含选自能够收集电子的三价元素中的至少一种第一元素和选自铀 II 和能够收集空穴的三价元素中的至少一种第二元素。
2. 权利要求 1 的硼酸盐，其特征在于第一元素选自铀、钷、铈和镱，第二元素选自铈、钷、镨、铈、钆、镱、铈和铁。
3. 权利要求 2 的硼酸盐，其特征在于所述第一元素是铈，第二元素是铈。
4. 权利要求 1 或 2 的硼酸盐，其特征在于第一元素铀或钷的含量相对于稀土和所述硼酸盐元素的摩尔总数为 2 至 25 mol% 铀或钷。
5. 权利要求 2 的硼酸盐，其特征在于铈的含量相对于稀土和所述硼酸盐元素的摩尔总数为 0.1 至 5 mol% 铈。
6. 权利要求 2 的硼酸盐，其特征在于镱的含量相对于稀土和所述硼酸盐元素的摩尔总数为 1 至 2.5 mol% 镱。
7. 权利要求 1、2 和 4 至 6 中任一项的硼酸盐，其特征在于所述第二元素的含量以第二元素摩尔数相对于稀土和所述元素的摩尔总数为基准计为 5ppm 至 1000ppm，更特别地为 10ppm 至 500ppm。
8. 前述权利要求中任一项的硼酸盐，其特征在于 Ln 代表钇和钆的混合物。
9. 前述权利要求中任一项的硼酸盐，其特征在于所述第一元素是铀，所述第二元素是钷或镨。
10. 前述权利要求中任一项的硼酸盐，其特征在于 Ln 代表镧，所述第一元素为铈，所述第二元素是钷。
11. 前述权利要求中任一项的硼酸盐，其特征在于其呈立方、平行六面体或球形颗粒形态，且其分散指数不超过 0.8。
12. 前体组合物，其特征在于它基于硼、选自镧、镨、钇和钆的一种或多种稀土、选自能够收集电子的三价元素中的至少一种第一元素



和选自铀 II 和能够收集空穴的三价元素中的至少一种第二元素，且其在焙烧后能够给出通式为 LnBO_3 的稀土硼酸盐，其中 Ln 代表所述一种或多种稀土，所述硼酸盐还包含至少一种所述第一元素和至少一种所述第二元素。

13. 权利要求 12 的前体组合物，其特征在于所述第一元素选自铀、钍、铪和镱，所述第二元素选自铈、钷、镨、钆、铟、铝、镱、铬和铁。

14. 权利要求 12 或 13 的前体组合物，其特征在于它基于所述稀土的羟基硼酸盐、至少一种所述第一元素的羟基硼酸盐和至少一种所述第二元素的羟基硼酸盐。

15. 权利要求 1 至 11 中任一项的稀土硼酸盐的制备方法，其特征在于使稀土和所述元素的碳酸盐或羟基碳酸盐与硼酸进行反应，反应介质为水溶液形态，并焙烧反应产物。

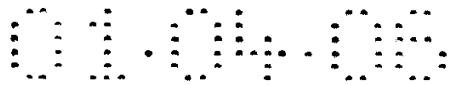
16. 权利要求 15 的方法，其特征在于通过使用水来形成反应介质，且水 / 硼酸 + 碳酸盐或羟基碳酸盐的重量比值至少为 300%，更特别地至少为 600%。

17. 权利要求 15 或 16 的方法，其特征在于通过除去在反应过程中形成的 CO_2 来进行反应。

18. 权利要求 12 或 13 的前体组合物的制备方法，其特征在于至少一种所述稀土、至少一种所述第一元素和至少一种所述第二元素的碳酸盐或羟基碳酸盐与硼酸进行反应，反应介质呈水溶液形态，反应产物还可进行洗涤和/或干燥。

19. 采用等离子体激发或 X 射线的显象方法，其特征在于使用权利要求 1 至 11 中任一项的硼酸盐作为发光体。

20. 采用等离子体激发或 X 射线的显象系统，其特征在于包括权利要求 1 至 11 中任一项的硼酸盐作为发光体。



说明书

含有两种掺杂剂的镧、镨、钕或钐的硼酸盐及其前体和其在等离子体或 X 射线系统中的用途

本发明涉及含有两种掺杂剂的镧、镨、钕或钐的硼酸盐、其前体和其在等离子体或 X 射线系统中的用途。

等离子体（屏幕和灯）系统属于正在开发的用于显象和照明的新技术。一种具体实例是用更轻并且尺寸更大的平面屏幕来取代目前的电视屏幕，该取代过程有待通过使用等离子体屏面加以解决。

在等离子体系统中，引入到腔室中的气体在放电的作用下离子化。在这一过程中释放出高能电磁辐射。将光子导向荧光材料。

另外，在使用 X 射线的系统中，光子激活荧光材料。

为使之有效，这种材料必须是在等离子体或 X 射线范围内吸收、在可见范围内发射并具有良好产率的发光体。

稀土金属硼酸盐被认为是这类适用物质。但仍需寻求发光产率得到进一步改进的产物。

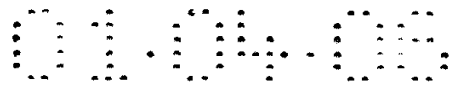
本发明的目的因而是获得具有改进的发光产率的物质。

为实现这一目的，本发明的稀土金属硼酸盐对应于通式 LnBO_3 ，且其特征在于 Ln 代表选自镧、镨、钕和钐中的一或多种稀土金属，且其还包含选自能够收集电子的三价元素中的至少一种第一元素和选自能够收集空穴的三价元素和镨 II 中的至少一种第二元素。

本发明还涉及这种稀土金属硼酸盐的制备方法，其特征在于稀土金属和所述元素的碳酸盐或羟基碳酸盐与硼酸进行反应，所述反应介质呈水溶液的形态，反应产物经过焙烧。

通过阅读以下的说明以及用于说明的各种具体但非限定性实施例可更完全地看出本发明的其它特征、细节和优点。

本发明的硼酸盐是基于可与硼形成产物基体的一或多种稀土金属 Ln。Ln 代表选自镧、镨、钕和钐中的至少一种稀土金属、或这些稀土



中至少两种的混合物。在混合物的情况下，各种稀土的对应比例可以是任意值。按照本发明的一种具体实施方案，钇和钆呈混合物形式存在。

本发明的硼酸盐还包含第一和第二附加元素，这些元素可起掺杂剂的作用。

如上所述，所述第一元素选自能够收集电子的三价元素。它是一种其中收集电子的有效区大于收集空穴的有效区的元素。

作为第一元素，这里更特别地可提到铈、钐、铕和镱，这些元素可以其自身形态存在或以混合物形态存在。

铈和/或钐的含量可优选为 2% 至 25%，更特别是为 4 至 15%。这一含量以铈和/或钐摩尔数相对于稀土和附加元素或所述硼酸盐掺杂剂摩尔总数来表达，即比值 $[D_1]/[\Sigma(Ln+D_1+D_2)]$ ， D_1 表示第一元素或第一元素的总和（在这种情况下为铈和/或钐）， D_2 表示第二元素或其它第二元素的总和。这里作为掺杂剂使用的铈是铈 III。

铕的含量可优选为 0.1% 至 5%，镱的含量可优选为 1% 至 2.5%。铕和镱的含量的表达方式与上述铈和钐的相同。

本发明的硼酸盐包括与第一元素或掺杂剂相结合的至少一种第二元素，所述第二元素选自铈 II 和能够收集空穴的三价元素。这是一种其中收集空穴有效区大于收集电子有效区的元素。

这种第二元素可特别选自铈、铊、镭、铋、铅、铪、铌和铁，这些元素可以其自身或混合物的形态存在。

按照本发明的一种具体实施方案，所述第一元素可为铈且第二元素可为铊。更特别可提到钇和钆的硼酸盐的混合物，其中还包括铈和铊。按照另一种具体实施方案，可提到包含铕作为第一元素和铊作为第二元素的铈的硼酸盐。按照本发明的第三种具体实施方案，所述第一元素可为铕，第二元素可为铈，在这种情况下所述硼酸盐可特别是钆的硼酸盐。

第二元素的总含量以第二元素摩尔数计可优选为 5ppm 至 1000ppm，这一含量也是以相对于全部稀土和所述硼酸盐元素的摩尔总



数来表达的，即比值 $[D_2]/[\Sigma(Ln+D_1+D_2)]$ 。这一含量更特别可为 10ppm 至 500ppm，尤其是为 30ppm 至 100ppm。

在上述第三种实施方案的情况下，即所述硼酸盐包括铈和铈的情况下，铈含量可优选为 0.1% 至 15%，特别是为 0.5% 至 10%，更特别是为 5 至 10%。铈的含量可特别为 5ppm 至 5000ppm，更特别为 50 至 5000ppm。

所述硼酸盐可呈颗粒形态，其尺寸可在宽范围内变化。但所述颗粒体积的中值粒径通常最大为 10 μ m，更特别是最大为 5 μ m，尤其是为 0.5 至 5 μ m。

在说明书全文中，中值粒径和分散指数的数值是通过采用激光衍射技术借助 Coulter LS 230 型粒度计来获得的，所述分散指数是在后面将要提到的一种指数。

按照本发明的具体实施方案，本发明的硼酸盐可具有特殊的形态，即其可呈立方体、平行六面体（片晶）或球形颗粒形态。所述颗粒的形状取决于构成所述硼酸盐的稀土的性质。在镧和镨的情况下，所述硼酸盐呈平行六面体或平板形态，而在钇的情况下，稀土钇和钆混合物呈立方形态或球形。另外，所述硼酸盐可具有不超过 0.8 的分散指数。这一指数可更特别是不超过 0.7，尤其是不超过 0.6。在本发明的范围内，可获得分散指数为 0.4 或 0.5 的产物。

所述分散指数应理解为如下比值：

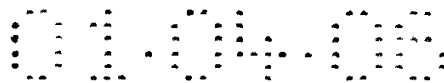
$$\sigma/m = (d_{90} - d_{10}) / 2d_{50}$$

其中：

- d_{90} 是通过物质等于 90% 的当量直径；
- d_{10} 是通过物质等于 10% 的当量直径；
- d_{50} 是颗粒的中值直径。

本发明的硼酸盐可通过任何公知方法来获得。可提到通过混合并熔融所述硼酸盐组合物中包含的元素的前体如氧化物或碳酸盐而采用固/固反应的方法。

以下将叙述更具体的方法。这种方法更特别应用于制备具有上述形



态（平行六面体或平板、球形、立方体）且分散指数不超过 0.8 的硼酸盐。

作为在硼酸盐组合物中包含的一种或多种稀土或一种或多种掺杂元素的前体，所述方法使用这些稀土或掺杂剂的碳酸盐或羟基碳酸盐。

可以稀土碳酸盐或羟基碳酸盐与各种掺杂剂的混合物或由稀土的混合碳酸盐或羟基碳酸盐与各种掺杂剂的混合物为原料。

稀土的碳酸盐或羟基碳酸盐是公知产物，例如可通过用碳酸铵或碳酸氢铵沉淀一或多种稀土盐来获得。这些碳酸盐或羟基碳酸盐可在沉淀后直接使用或在非必要的洗涤和/或干燥后来使用。

起始碳酸盐或羟基碳酸盐与硼酸进行反应。所述反应优选在热量影响下进行，例如在 40°C 至 90°C 的温度下进行。

按照该方法的另一特征，所述反应介质呈水溶液形态。这意味着在反应介质中的水含量应使得水 / 硼酸 + 碳酸盐的重量比值至少为 300%，更特别至少为 600%。这一比值尤其至少为 1000%。

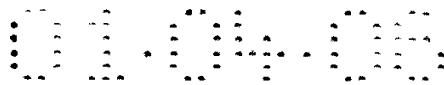
可以过量的硼酸来进行操作。这一过量例如可为 1mol% 至 250 mol%（即 $[B]/[\Sigma(Ln+D_1+D_2)]=1.01$ 至 5）。

有利地，可通过除去在反应过程中形成的 CO_2 来进行所述反应。可通过例如用中性气体如氮气吹扫反应介质来实现这种去除。这种变化形式使得可获得更细颗粒尺寸的产物。

在反应结束时获得沉淀物。

按照本发明的一种变化形式，所述沉淀物优选通过将所述介质保持在与进行反应的温度相同的温度下在反应介质中进行熟化。在这种熟化过程中，还可保持所述熟化介质的 pH 恒定。这一 pH 可固定在给定值，这一数值可例如为反应结束时刻、即引入硼酸的结束时刻反应混合物的 pH。所述 pH 可通过添加碱，例如氨溶液来保持。所述熟化可持续 1 至 3 小时。

然后从反应介质中通过任何公知手段例如过滤分离出沉淀物。所述分离出的沉淀物可进行洗涤并然后干燥。所述方法的一种优点是其能



表示的所述稀土的羟基硼酸盐、至少一种所述第一元素的羟基硼酸盐和至少一种所述第二元素的羟基硼酸盐。

基于羟基硼酸盐的这种组合物可具有与以上针对硼酸盐所述相同的形态特征（呈立方体、平行六面体（片晶）或球形颗粒）和颗粒尺寸（尤其是颗粒尺寸和至多 0.8 的分散指数）特征。

所述前体组合物的焙烧在足以将这种组合物转化为硼酸盐的温度下如按上述至少 500°C 下进行。

本发明进一步涉及上述硼酸盐作为发光体在采用等离子体激活的任何显象和照明方法中的用途。这应理解是指采用等离子体系统的条件的方法，即，使用一种气体，其在离子化后，发射出对应于至少波长为约 100nm 至约 200nm、更特别是为 140nm 至 200nm 的射线。

本发明还涉及这类包括本发明硼酸盐作为发光体的显象和照明系统。

这类显象和照明系统可提到的是等离子体屏幕和灯。

本发明的硼酸盐还可用于任何采用 X 射线的系统。X 射线应理解是指由能量为约 10 至约 100Kev 的光子构成的那些。

本发明还涉及 X 射线显象系统和成象，特别是医学成象系统。

所述硼酸盐按照公知技术、如通过丝网印刷、电泳或沉淀来用于制备等离子体或 X 射线系统。

以下给出实施例。

实施例 1 至 4

制备最终组成如下的产物，掺杂元素的含量以上述方式来表达：

实施例 1（对比）： $Y_{0.726}Gd_{0.218}Eu_{0.056}BO_3$

实施例 2：与实施例 1 组成相同的产物，但含 70ppm 铽。

实施例 3（对比）： $Y_{0.79}Gd_{0.15}Eu_{0.06}BO_3$

实施例 4：与实施例 3 组成相同的产物，但含 50ppm 镨。

制备：

在加热（60°C）作用下、在 1 小时内在适当搅拌下通过在 1.50 升稀土硝酸盐混合物的溶液中添加 1.31 升 1.3M/l 碳酸氢铵溶液来制备

所述产物组成中所包含的所有稀土(Ln)的碳酸盐的悬浮液, 所述稀土硝酸盐的比例浓度为 0.7 M/l, 使得 CO₃/Ln 的摩尔比值等于 1.6。

然后同样在搅拌和加热作用下在 30 分钟内向同一介质中添加 0.8 M/l 硼酸溶液, 使得 B/Ln 摩尔比值等于 1.5。然后通过将温度保持为 60°C、通过添加 6N 氨溶液将 pH 保持为至少 4.6 来使所获得的悬浮液熟化。

在 3 小时的这种熟化阶段后, 获得白色的沉淀物, 通过过滤将其分离, 然后用去离子水洗涤。

然后在 60°C 下将所述湿产物干燥一夜, 随后在 15% H₃BO₃ 存在下在马弗炉 (在空气中) 1100°C 下焙烧 2 小时以获得稀土硼酸盐。

通过所述 Coulter 技术对实施例 2 的产物测定颗粒尺寸。还要指出, 所述测量针对焙烧产物在 0.1wt% 六甲基磷酸钠水溶液中的分散液来进行, 所述分散液预先经超声波探头 (探头包头直径 12mm, 450W) 处理 3 分钟。实施例 2 的产物的中值直径为 2.3μm、分散指数为 0.48。

性能:

测量作为第二元素 (钕或镨) 含量的函数的所制备的粉末状硼酸盐在 X 射线激发 (XR: 30KV) 下在 597nm 处的发射峰强度。结果示于如下表 1 中。

表 1

实施 例	第二元素含量 (ppm)	在 597nm 处发射强度 (任 意单位)
1	0	100
2	70	130
3	0	100
4	50	125

用 VUV 分光计测量呈粉末形态实施例 1 和 2 的产物在等离子体激发下在 150nm 处的发射峰强度。结果示于如下表 2 中。

表 2

实施 例	第二元素含量 (ppm)	在 150nm 处发射强度 (任 意单位)
1	0	4200
2	70	5100

实施例 5 和 6

以与前述实施例所示方式制备组成如下的两种产物:

实施例 5 (对比): $Gd_{0.98}Ce_{0.02}BO_3$

实施例 6: $Gd_{0.99}Ce_{0.005}Tm_{0.005}BO_3$

测量所制备的粉末形态硼酸盐在 X 射线激发 (XR: 30KV) 下在 597nm 处的发射峰强度。结果示于如下表 3 中。

表 3

实施例	强度
5	0.186
6	0.196

发现掺杂有 0.5% 铈和 0.5% 铥的化合物的发射强度大于含 2% 铈的化合物。