

[19]中华人民共和国国家知识产权局

[51]Int. Cl⁷

C09K 11/64

[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02104175. X

[43] 公开日 2002 年 8 月 28 日

[11] 公开号 CN 1366017A

[22] 申请日 2002. 3. 15 [21] 申请号 02104175. X

[71] 申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022 吉林省长春市人民大街 159 号

[72] 发明人 尤洪鹏 吴雪艳 洪广言

崔洪涛 吴 琰

权利要求书 1 页 说明书 6 页 附图页数 0 页

[54] 发明名称 真空紫外线激发的绿色铝酸钡镁荧光体及其制备方法

[57] 摘要

本发明属于一种的真空紫外线激发的荧光体及其制备方法。所提出的真空紫外线激发的高效荧光体为锰激活的铝酸钡镁,其化学组成式为: $BaMg_{1-x}Mn_xAl_YO_{2+1.5Y}$ 。其中, $0.06 \leq x \leq 0.30$, $9.5 \leq Y \leq 12$ 。所提出的制备方法包括:选取含有铝源、钡源、镁源、锰源的原材料,加入 0~4% 摩尔助熔剂进行混合,在反应气氛为碳或石墨在空气中燃烧产生的还原气体,或为体积比为 1~5% H_2 和 99~95% N_2 混合气体中于 1350~1700℃ 下灼烧 1~10 小时,冷却即得所述高效绿色荧光体。这种高效绿色荧光体适用于真空紫外线激发的应用,如等离子体平板显示器、稀有气体灯等显示与照明器件中。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

知识产权出版社出版

权 利 要 求

1. 一种真空紫外线激发的绿色铝酸钡镁荧光体, 其特征在于化学组成式为:



其中: $0.06 \leq X \leq 0.30$ $9.5 \leq Y \leq 12$

2. 一种真空紫外线激发的绿色铝酸钡镁荧光体的制备方法, 其特征在于采用的原材料为: 碳酸锰、硫酸锰、草酸锰其中一种或多种化合物; 碳酸钡、氢氧化钡、草酸钡其中一种或多种化合物; 氧化镁、碳酸镁、氢氧化镁其中一种或多种化合物; 氧化铝、氢氧化铝其中一种或多种化合物;

助熔剂为 0~4 % 摩尔氟化铝, 氟化镁、氟化钡, 氟化铵、硼酸、氯化钡其中一种或多种;

反应气氛用碳或石墨在空气中燃烧产生的还原气体, 或用体积比为 1~5% H₂ 和 99~95% N₂ 混合气体;

在高温还原气氛中进行灼烧, 灼烧温度为 1350~1700 °C, 灼烧时间为 1~10 小时, 冷却取出, 经粉碎过筛即得所需高效荧光体。

3. 如权利要求 2 所述的真空紫外线激发的绿色铝酸钡镁荧光体的制备方法, 其特征在于反应气氛用碳在空气中燃烧产生的还原气体。

4. 如权利要求 2 所述的真空紫外线激发的绿色铝酸钡镁荧光体的制备方法, 其特征在于反应气氛用石墨在空气中燃烧产生的还原气体。

5. 如权利要求 2 所述的真空紫外线激发的绿色铝酸钡镁荧光体的制备方法, 其特征在于反应气氛用体积比为 1~5% H₂ 和 99~95% N₂ 混合气体。

说明书

真空紫外线激发的绿色铝酸钡镁荧光体及其制备方法

技术领域：本发明涉及一种锰离子掺杂的高效铝酸钡镁荧光体及其制备方法。这种高效荧光体在真空紫外射线激发下具有的绿色发光，它可以用于彩色大屏幕等离子体平板显示器和稀有气体灯等显示和照明器件中。

背景技术：近年来，真空紫外射线激发下高效发光材料变的越来越重要，其主要应用之一是彩色大屏幕高清晰度等离子体平板显示器(PDP)，PDP 是利用 Xe、Ne-Xe, Ar 等稀有气体放电产生的真空紫外射线激发不同的荧光体产生红、绿、蓝三种不同的颜色的光从而获得彩色图象的。真空紫外射线激发下荧光体的优劣直接决定了彩色图象的质量和器件的寿命，因此，其荧光体是 PDP 的重要组成部分，它起重要的作用。真空紫外激发下高效荧光体的另一个应用领域是制作无汞荧光灯。目前所用的荧光灯大都以汞电离线激发，在生产和使用的过程中会造成环境污染，为此，人们正在研制利用 Xe、Ne-Xe, Ar 等稀有气体放电产生的真空紫外射线激发的荧光灯，这种荧光灯利用对环境无污染的稀有气体放电激发荧光体而不需要汞，因此为无汞荧光灯。

自从 70 年代以来，人们已经发展了一些高效真空紫外射线激发的荧光体。如用于 PDP 中的三基色荧光体：红色荧光体 $(Y, Gd)BO_3:Eu$ ，绿色荧光体 $Zn_2SiO_4:Mn$ 和 $BaAl_{12}O_{19}:Mn$ ，蓝色荧光体 $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu$ 和 $BaMgAl_{14}O_{23}:Eu$ 等。这些荧光体在真空紫外射线激发下尚存在一些不足，如，红粉色纯度较差，绿粉荧光寿命过长，蓝粉稳定性较差。同时，这些发光材料的效率尚有提高的余地。因此，有待于发展新型高

效的真空紫外线激发的发光材料。

由于真空紫外线激发下高效的绿色荧光体是三基色发光材料的重要组成部分，因此，发展新型高效绿色荧光体的具有重要意义。因此人们在发展新型高效绿色荧光体方面进行了大量的研究工作，并不断地有专利相继公开，如，美国专利 5725800 公开了一种真空紫外激发下高效绿色荧光体，它们的组成为 $\text{La}_{1-a-b}\text{Tb}_a\text{Ce}_b\text{PO}_4$ ，尽管其具有较高的发光效率，但其色纯度不如掺杂 Mn^{2+} 离子的荧光体。又如美国专利 US5868963 公开了一种真空紫外激发下高效绿色荧光体 $\text{Ba}_2\text{Al}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{18-0.5x+z}$ 的制备方法，该荧光体的在真空紫外线激发下具有较高的发光效率。

发明内容：本发明的一个目的是提供一种高效的真空紫外线激发的绿色荧光体；另一个目的是提供一种高效的真空紫外线激发的荧光体的制备方法。

本发明的荧光体为二价锰激活铝酸钡镁，其结构为 β -氧化铝结构，二价锰离子在铝酸钡镁中取代四配位的镁离子的格位，在真空紫外光照射下，基质吸收真空紫外光并把光能传递给二价锰离子，使锰离子的电子处于较高的激发态能级上，然后电子通过无辐射弛豫到最低的激发态能级上，最后电子从最低的激发态能级跃迁到基态发射出绿光。由于锰离子在空气中易于氧化，铝酸钡镁的形成需要在高温下反应，因此其制备要在高温还原气氛中进行。

本发明提出的真空紫外线激发的高效荧光体为锰激活的铝酸钡镁，其化学组成式为：



其中 X 和 Y 为： $0.06 \leq X \leq 0.30$ ； $9.5 \leq Y \leq 12$

所采用的原材料为：碳酸锰、硫酸锰、草酸锰其中一种或多种化合物；碳酸钡、氢氧化钡、草酸钡其中一种或多种化合物；氧化镁、

碳酸镁、氢氧化镁其中一种或多种化合物；氧化铝、氢氧化铝其中一种或多种化合物。

助熔剂为 0~4 % 摩尔氟化铝，氟化镁、氟化钡，氟化铵、硼酸、氯化钡其中一种或多种。

反应气氛用碳或石墨在空气中燃烧产生的还原气体，或用体积比为 1~5% H₂ 和 99~95% N₂ 混合气体。

在高温还原气氛中进行灼烧，灼烧温度为 1350~1700 °C，灼烧时间为 1~10 小时，冷却取出，经粉碎过筛即得所需高效荧光体。

本发明制备工艺简单，易于操作，制备出的绿色荧光体在 147 nm 真空紫外线激发下其发光强度高于 BaAl₁₂O₁₉:Mn。制备出的荧光体能更好地满足于彩色大屏幕等离子体平板显示器和稀有气体灯等显示和照明器件的应用。

具体实施方式如下：

实施例 1

称取 Al₂O₃ 72.64 克，MgO 4.84 克，BaCO₃ 29.60 克，MnCO₃ 3.45 克，MgF₂ 0.28 克，利用球磨机进行充分研磨混合，放入氧化铝坩埚内，在原材料中覆盖一层碳或石墨，盖好坩埚盖，放入高温炉内，1450 °C，灼烧 5 小时，自然冷却后取出，去除碳，加入水和弹子球磨分散后，过筛后洗涤，然后烘干，过筛即得到高效绿色荧光体，其发光亮度为 108 (与 BaAl₁₂O₁₉:0.2Mn)。

实施例 2

称取 Al₂O₃ 76.47 克，MgO 4.84 克，BaCO₃ 29.60 克，MnCO₃ 3.45 克，H₃BO₃ 0.28 克，其它条件同实例 1，所获得的荧光体在 147nm 激发下亮度为 110。

实施例 3

称取 Al₂O₃ 80.29 克，MgO 4.84 克，BaCO₃ 29.60 克，MnCO₃ 3.45 克，NH₄F 0.18 克，其它条件同实例 1，所获得的荧光体在 147nm 激发下亮度为 112。

实施例 4

称取 Al_2O_3 84.12 克, MgO 4.84 克, BaCO_3 29.60 克, MnCO_3 3.45 克, MgF_2 0.18 克, NH_4F 0.1 克, 其它条件同实例 1, 所获得的荧光体在 147nm 激发下亮度为 112。

实施例 5

称取 Al_2O_3 87.94 克, MgO 4.84 克, BaCO_3 29.60 克, MnCO_3 3.45 克, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.64 克, 其它条件同实例 1, 所获得的荧光体在 147nm 激发下亮度为 108。

实施例 6

称取 Al_2O_3 91.76 克, MgO 4.84 克, BaCO_3 29.60 克, MnCO_3 3.45 克, MgF_2 0.28 克, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.10 克, 其它条件同实例 1, 所获得的荧光体在 147nm 激发下亮度为 106。

实施例 7

称取 Al_2O_3 84.12 克, MgO 5.68 克, BaCO_3 29.60 克, MnCO_3 1.03 克, BaF_2 0.53 克, 其它条件同实例 1, 所获得的荧光体在 147nm 激发下亮度为 104。

实施例 8

称取 Al_2O_3 84.12 克, BaCO_3 29.60 克, $(\text{MgCO}_3)_4\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 9.71 克, MnCO_3 3.45 克, MgF_2 0.28, 在氮气和氢气(含有 2%体积的氢气)的还原气氛下 1450 °C 灼烧 4 小时, 其它条件同实例 1, 所获得的荧光体在 147nm 激发下亮度为 108。

实施例 9

称取 Al_2O_3 84.12 克, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 6.12 克, BaCO_3 29.60 克, MnCO_3 5.17 克, AlF_3 0.35 克, 利用球磨机进行充分研磨混合, 将所获得的混合物放入氧化铝坩埚内, 在氮气和氢气(含有 1%体积的氢气)的还原气氛下, 1450 °C 灼烧 3 小时其它条件同实例 1, 所获得的荧光体在 147nm 激发下亮度为 103。

实施例 10

称取 Al_2O_3 84.12 克, MgO 2.66 克, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 3.84 克, BaCO_3 29.60 克, MnCO_3 2.07 克, AlF_3 0.5 克, 利用球磨机进行充分研磨混合, 将所获得的混合物放入氧化铝坩埚内, 在氮气和氢气(含有 5%体积的氢气)的还原气氛下, 1350 °C 灼烧 10 小时, 其它条件同实例 1, 所得荧光体的发光亮度为 110。

称取 Al_2O_3 84.12 克, MgO 4.84 克, BaCO_3 29.60 克, MnCO_3 3.45 克, MgF_2 0.18 克, NH_4F 0.1 克, 其它条件同实例 1, 所获得的荧光体在 147nm 激发下亮度为 112。

实施例 5

称取 Al_2O_3 87.94 克, MgO 4.84 克, BaCO_3 29.60 克, MnCO_3 3.45 克, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.64 克, 其它条件同实例 1, 所获得的荧光体在 147nm 激发下亮度为 108。

实施例 6

称取 Al_2O_3 91.76 克, MgO 4.84 克, BaCO_3 29.60 克, MnCO_3 3.45 克, MgF_2 0.28 克, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.10 克, 其它条件同实例 1, 所获得的荧光体在 147nm 激发下亮度为 106。

实施例 7

称取 Al_2O_3 84.12 克, MgO 5.68 克, BaCO_3 29.60 克, MnCO_3 1.03 克, BaF_2 0.53 克, 其它条件同实例 1, 所获得的荧光体在 147nm 激发下亮度为 104。

实施例 8

称取 Al_2O_3 84.12 克, BaCO_3 29.60 克, $(\text{MgCO}_3)_4\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 9.71 克, MnCO_3 3.45 克, MgF_2 0.28, 在氮气和氢气(含有 2%体积的氢气)的还原气氛下 1450 °C 灼烧 4 小时, 其它条件同实例 1, 所获得的荧光体在 147nm 激发下亮度为 108。

实施例 9

称取 Al_2O_3 84.12 克, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 6.12 克, BaCO_3 29.60 克, MnCO_3 5.17 克, AlF_3 0.35 克, 利用球磨机进行充分研磨混合, 将所获得的混合物放入氧化铝坩埚内, 在氮气和氢气(含有 1%体积的氢气)的还原气氛下, 1450 °C 灼烧 3 小时其它条件同实例 1, 所获得的荧光体在 147nm 激发下亮度为 103。

实施例 10

称取 Al_2O_3 84.12 克, MgO 2.66 克, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 3.84 克, BaCO_3 29.60 克, MnCO_3 2.07 克, AlF_3 0.5 克, 利用球磨机进行充分研磨混合, 将所获得的混合物放入氧化铝坩埚内, 在氮气和氢气(含有 5%体积的氢气)的还原气氛下, 1350 °C 灼烧 10 小时, 其它条件同实例 1, 所得荧光体的发光亮度为 110。

实施例 11

称取 Al_2O_3 84.12 克, MgO 5.32 克, BaCO_3 23.68 克, $\text{Ba}(\text{OH})_2$ 5.14 克, $\text{MnC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 3.15 克, 反应温度为 1700°C 灼烧 1 小时, 其它条件同实例 1, 所获得的荧光体在 147nm 激发下亮度为 108。

实施例 12

称取 Al_2O_3 84.12 克, $\text{Al}(\text{OH})_3$: 12.87 克, MgO 1.59 克, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 3.85 克, $(\text{MgCO}_3)_4\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 2.14 克, BaCO_3 29.60 克, $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 3.04 克, AlF_3 0.5 克, 其它条件同实例 1, 所得荧光体的发光亮度为 110。