



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02146053.1

[43] 公开日 2003 年 3 月 26 日

[11] 公开号 CN 1405268A

[22] 申请日 2002.10.28 [21] 申请号 02146053.1

[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 洪广言 吴雪艳 吴琼

权利要求书 1 页 说明书 6 页

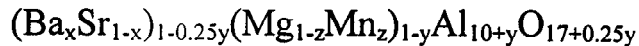
[54] 发明名称 真空紫外线激发的铝酸盐绿色荧光体的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种真空紫外射线激发的荧光体及其制备方法。所涉及的真空紫外射线激发的高效荧光体为锰激活的铝酸盐，其化学组成式为： $(Ba_x Sr_{1-x})_{1-0.25y} (Mg_{1-z} Mn_z)_{1-y} Al_{10+y} O_{17+0.25y}$ ，其中， $0 \leq x \leq 0.6$ ， $0 \leq y \leq 0.95$ ， $0.05 \leq z \leq 1$ ， $0.05 \leq z(1-y) \leq 0.3$ 。选择含有铝源、钡源、镁源、锰源的原材料，加入 0~8% 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 1300~1700℃ 下灼烧 1~20 小时，冷却即得所述高效绿色荧光体。这种高效绿色荧光体在真空紫外射线激发下发射绿光，它可用于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

1. 一种真空紫外线激发的荧光体，其化学组成式为：



其中， $0 \leq x \leq 0.6$ ， $0 \leq y \leq 0.95$ ，

$0.05 \leq z \leq 1$ ， $0.05 \leq z(1-y) \leq 0.3$ 。

2. 一种真空紫外线激发的铝酸盐绿色荧光体的制备方法，其特征在于采用的原材料为：氧化锰、可以转化为相应氧化物的化合物碳酸锰、乙酸锰、草酸锰或硫酸锰中的一种或两种以上；氧化钡、可以转化为相应氧化物的化合物碳酸钡或草酸钡中的一种或两种以上；氧化锶、可以转化为相应氧化物的化合物碳酸锶、草酸锶中的一种或两种以上；氧化镁、可以转化为相应氧化物的化合物氢氧化镁、碳酸镁、草酸镁中一种或两种以上；氧化铝、可以转化为相应氧化物的化合物碳酸铝、氢氧化铝中的一种或两种以上；

助熔剂为 0~8 % 摩尔硼酸、氯化钡、氟化铵、氟化铝、氟化镁或氟化钡中的一种或两种以上；

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%  $\text{H}_2$  和 99~95%  $\text{N}_2$  混合气体，用一个坩埚或使用套坩埚加坩埚盖制备；在高温还原气氛中进行灼烧，灼烧温度为 1300~1700 °C；灼烧时间为 1~20 小时；灼烧次数为一次或二次；冷却取出，经粉碎过筛即得所需高效荧光体。

## 真空紫外线激发的铝酸盐绿色荧光体的制备方法

### 技术领域

本发明涉及一种真空紫外激发的铝酸盐绿色荧光体的制备方法。

### 背景技术

近年来,真空紫外射线激发下发光器件获得了广泛的发展,其机理是通过稀有气体 Xe、Ne-Xe, Ar 等放电而产生的真空紫外射线激发荧光体从而发射可见光。真空紫外射线激发下发光器件有彩色大屏幕高清晰度等离子体平板显示器(PDP)、无汞荧光灯等, PDP 是利用真空紫外射线激发不同的荧光体产生红、绿、蓝三种不同颜色的光从而显示彩色图象, PDP 具有体积小、厚度薄及图象逼真, 以及易制成大面积等平板显示的优点, 而且 PDP 通过 8 字节数字灰度调控使显示图象的数字化, 代表着未来信息与显示的发展方向, 将在数字化的高清晰度电视 (HDTV)、计算机显示器等诸多方面得到广泛的应用。而无汞荧光灯利用真空紫外射线激发荧光体发光, 由于其放电气体是稀有气体, 与目前所用的荧光灯大都以汞电离线激发相比, 在生产和使用的过程中不会造成环境污染。因此, 它将有可能作为未来的绿色照明光源。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<sub>3</sub>:Eu, 绿色荧光体 Zn<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>:Mn 和 BaAl<sub>12</sub>O<sub>19</sub>:Mn, 蓝色荧光体 BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu 和 BaMgAl<sub>14</sub>O<sub>23</sub>: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,提高绿色荧光体的发光亮度具有重要意义。因此人们在发展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  $\text{Mn}^{2+}$  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  $\text{Ba}_z\text{Al}_{12-x}\text{Mn}_x\text{O}_{18-0.5x+z}$  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。

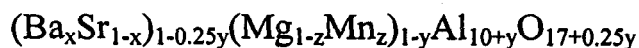
#### 发明内容

本发明的目的是提供一种真空紫外线激发的铝酸盐绿色荧光体;

本发明的另一个目的是提供一种真空紫外线激发的铝酸盐绿色荧光体的制备方法。

二价锰激活铝酸盐,其结构为  $\beta$ -氧化铝结构,二价锰离子在铝酸盐中取代四配位的镁离子或铝离子的格位,在真空紫外光照射下,基质吸收真空紫外线并把能量传递给二价锰离子,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,铝酸盐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。

本发明选择的荧光体为真空紫外线激发的锰激活的铝酸盐,其化学组成式为:



其中,  $0 \leq x \leq 0.6$ ,  $0 \leq y \leq 0.95$ ,  $0.05 \leq z \leq 1$ ,  $0.05 \leq z(1-y) \leq 0.3$ ;

所采用的原材料为: 氧化锰和碳酸锰、乙酸锰、草酸锰或硫酸锰等可以转化为相应氧化物的化合物中一种或一多种化合物; 氧化钡和碳酸钡, 草酸钡等可以转化相应氧化物的化合物中一种或多种化合物; 氧化锶和碳酸锶、草酸锶等可以转化为相应氧化物的化合物中一种或一多种化合物; 氧化镁和氢氧化镁、碳酸镁、草酸镁等可以转化为相应氧化物的化合物中一种或多种化合物; 氧化铝和碳酸铝, 氢氧化铝等可以转化为相应氧化物的化合物中一种或多种化合物。

助熔剂为 0~8 % 摩尔硼酸、氯化钡、氟化铵、氟化铝, 氟化镁、氟化钡, 其中一种或多种, 或不加助熔剂。

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%  $H_2$  和 99~95%  $N_2$  混合气体。如用碳或石墨在空气中燃烧产生的还原气体, 此时用一个坩埚或使用套坩埚加坩埚盖制备。

在高温还原气氛中进行灼烧, 灼烧温度为 1300~1700 °C; 灼烧时间为 1~20 小时; 灼烧次数为一次或二次; 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  $BaAl_{12}O_{19} \cdot Mn$ 。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

实施例 1

称取  $BaCO_3$  0.0775 摩尔,  $Al_2O_3$  0.545 摩尔,  $MnCO_3$  0.01 摩尔,  $AlF_3$  0.005 摩尔, 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, 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 106(与  $\text{BaAl}_{12}\text{O}_{19}:0.1\text{Mn}$ )。

#### 实施例 2

称取  $\text{BaCO}_3$  0.07875 摩尔， $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.5425 摩尔， $\text{MgO}$  0.005 摩尔， $\text{MnSO}_4\cdot\text{H}_2\text{O}$  0.01 摩尔， $\text{NH}_4\text{F}$  0.015 摩尔，其它条件同实施例 1，所获得的荧光体在 147nm 激发下亮度为 108。

#### 实施例 3

称取  $\text{BaC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0.0875 摩尔， $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.525 摩尔， $\text{Mg}(\text{OH})_2$  0.04 摩尔， $\text{MnCO}_3$  0.01 摩尔， $\text{AlF}_3$  0.005 摩尔，其它条件同实施例 1，所获得的荧光体在 147nm 激发下亮度为 109。

#### 实施例 4

称取  $\text{BaCO}_3$  0.0875 摩尔， $\text{BaC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0.01 摩尔， $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.5025 摩尔， $\text{MgO}$  0.085 摩尔， $\text{MnCO}_3$  0.01 摩尔， $\text{AlF}_3$  0.005 摩尔，其它条件同实施例 1，所获得的荧光体在 147nm 激发下亮度为 108。

#### 实施例 5

称取  $\text{BaCO}_3$  0.0825 摩尔， $\text{SrCO}_3$  0.005 摩尔， $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.525 摩尔， $\text{MgO}$  0.04 摩尔， $\text{MnC}_2\text{O}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0.01 摩尔， $\text{BaCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0.005 摩尔，其它条件同实施例 1，所获得的荧光体在 147nm 激发下亮度为 109。

#### 实施例 6

称取  $\text{BaCO}_3$  0.0425 摩尔， $\text{SrCO}_3$  0.045 摩尔， $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.525 摩尔， $\text{MgO}$  0.04 摩尔， $\text{MnCO}_3$  0.01 摩尔， $\text{AlF}_3$  0.005 摩尔，其它条件同实施例 1，所获得的荧光体在 147nm 激发下亮度为 110。

#### 实施例 7

称取  $\text{BaCO}_3$  0.0425 摩尔， $\text{SrCO}_3$  0.045 摩尔， $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.525 摩尔， $\text{MgO}$  0.045 摩尔， $\text{MnCO}_3$  0.005 摩尔， $\text{AlF}_3$  0.005 摩尔，其它条件同实施例 1，所获得的荧光体在 147nm 激发下亮度为 104。

### 实施例 8

称取  $\text{BaCO}_3$  0.0425 摩尔,  $\text{SrCO}_3$  0.045 摩尔,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.525 摩尔,  $(\text{MgCO}_3)_4\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  0.002 摩尔,  $\text{MgO}$  0.02 摩尔,  $\text{MnCO}_3$  0.02 摩尔,  $\text{AlF}_3$  0.005 摩尔, 其它条件同实施例 1, 所获得的荧光体在 147nm 激发下亮度为 106。

### 实施例 9

称取  $\text{BaCO}_3$  0.0425 摩尔,  $\text{SrCO}_3$  0.045 摩尔,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.525 摩尔,  $\text{MgO}$  0.02 摩尔,  $\text{MnCO}_3$  0.03 摩尔,  $\text{MgF}_2$  0.006 摩尔, 其它条件同实施例 1, 所获得的荧光体在 147nm 激发下亮度为 102。

### 实施例 10

称取  $\text{BaCO}_3$  0.0425 摩尔,  $\text{SrCO}_3$  0.045 摩尔,  $\text{Al}(\text{OH})_3$  1.05 摩尔,  $\text{MgO}$  0.04 摩尔,  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  0.01 摩尔, 利用球磨机进行充分研磨混合, 将所获得的混合物放入一个较小的氧化铝坩埚内加盖, 然后在把它放入较大的坩埚中, 放入碳或石墨后加盖, 放入高温炉内, 于 1650 °C 灼烧 1 小时, 其它条件同实例 1, 所得荧光体的发光亮度为 112。

### 实施例 11

称取  $\text{BaCO}_3$  0.0425 摩尔,  $\text{SrCO}_3$  0.045 摩尔,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.525 摩尔,  $\text{MgO}$  0.04 摩尔,  $\text{Mn}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  0.01 摩尔,  $\text{BaF}_2$  0.08 摩尔, 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 4% 体积的氢气)的还原气氛下, 1300 °C 灼烧 4 小时, 取出, 研碎, 再放入炉内, 1450 °C 灼烧 3 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 12

称取  $\text{BaCO}_3$  0.0425 摩尔,  $\text{SrCO}_3$  0.045 摩尔,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  0.525 摩尔,  $(\text{MgCO}_3)_4\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  0.006 摩尔,  $\text{MnCO}_3$  0.02 摩尔,  $\text{NH}_4\text{F}$  0.01 摩尔, 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

---

坩内,在氮气和氢气(含有1%体积的氢气)的还原气氛下,1350℃灼烧12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106。