

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl⁷
C09K 11/80



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 02155321.1

[43] 公开日 2003 年 5 月 7 日

[11] 公开号 CN 1415695A

[22] 申请日 2002.12.10 [21] 申请号 02155321.1

[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 5 页

[54] 发明名称 真空紫外线激活的蓝色铝酸盐荧光粉的制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种真空紫外线激活的蓝色铝酸盐荧光粉的制备方法，所述的真空紫外线激活的蓝色荧光体为 Eu^{2+} 的激活的铝酸盐实验式为 $\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x\text{MgAl}_{10}\text{O}_{17}$ ，其中 $0.02 \leq x \leq 0.2$ 。这种制备方法包括原材料和助熔剂选择，还原气氛的产生，反应温度和控制。这种高效绿色荧光体在真空紫外线激发下发射蓝光，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蓝色铝酸盐荧光粉的制备方法，所述荧光体的化学式为：



其中 $0.04 \leq x \leq 0.2$,

采用的原材料为：氧化铕；氧化钡或可以转化相应氧化物的碳酸钡或草酸钡中一种或两种化合物；氧化镁或可以转化相应氧化物的氢氧化镁、碳酸镁或草酸镁中一种或多种；氧化铝或/和可以转化为相应氧化物的氢氧化铝；

助熔剂为 0~6 % 摩尔硼酸、氟化铵、氟化铝、氟化镁或氟化钡其中一种或多种，或不加助熔剂；

将外坩埚和内坩埚之间放入石墨或碳灼烧，灼烧温度为 1400~1700 °C；灼烧时间为 1~8 小时；灼烧 1-2 次；冷却取出，经粉碎过筛得粉末荧光体，147nm 激发下，发光亮度大于 100。

真空紫外线激活的蓝色铝酸盐荧光粉的制备方法

技术领域

本发明涉及一种真空紫外线激发的铝酸盐蓝色荧光体的制备方法。

背景技术

近年来，真空紫外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线激发荧光体从而发射可见光。真空紫外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。这些真空紫外发光材料的制备方法一直是人们研究的重要方向。

二价铕激活铝酸钡镁，其结构为 β -氧化铝结构，二价铕离子在铝酸盐中取代钡离子，在真空紫外光照射下，基质吸收真空紫外射线并把能量传递给二价铕离子，使铕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蓝光。由于获得二价铕离子需要还原气氛，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。目前普遍采用的还原气氛是氮气和氢气的混合气体。如美国专利 US6096243 公开了高效发光材料 $Ba_{1-x}Eu_xMgAl_{10}O_{17}$ 制备方法，它所采用的气氛是氮气和氢气的混合气体。采用氮气和氢气的混合气体灼烧条件要求严格，灼烧时间长，整个制备周期长，制备成本较高，而且在制备过程中由于氢气的存在，容易引起爆炸。中国专利 CN1190115A 公开了 $BaMgAl_{14}O_{23}:Eu$ 的制备方法，该专利是把碳粉直接覆盖到原材料上，这种制备方法的由于碳粉是直接与原材料接触，造成荧光粉的部分的碳污染，从而造成原材料在制备过程中的浪费。因此，这种制备方法不能很好地满足实际生产的需要。

发明内容

本发明的目的是提供一种真空紫外线激活的蓝色铝酸盐荧光粉的制备方法。采用双坩埚石墨或碳还原法制备，把要还原的样品放在内坩埚内，并在内坩埚放上非密封盖，石墨或碳放入外坩埚和内坩埚之间，外坩埚盖上密封盖，然后放入高温炉内，在高温下灼烧产生

还原气氛，将样品还原，从而制得所需要的高效发光材料。

本发明涉及铝酸钡镁蓝色荧光体的化学式为：



其中 $0.04 \leq x \leq 0.2$

所采用的原材料为：氧化铕；氧化钡或可以转化相应氧化物的碳酸钡或草酸钡中一种或两种化合物；氧化镁或可以转化相应氧化物的氢氧化镁、碳酸镁或草酸镁中一种或多种；氧化铝或可以转化相应氧化物的氢氧化铝中一种或两种；

助熔剂为 0~6 % 摩尔硼酸、氟化铵、氟化铝、氟化镁或氟化钡，其中一种或多种，或不加助熔剂；

将外坩埚和内坩埚之间放入石墨或碳灼烧，灼烧温度为 1400~1700 °C；灼烧时间为 1~8 小时；灼烧次数为一次或二次；冷却取出，经粉碎过筛得粉末荧光体，147nm 激发下，发光亮度大于 100。

采用本发明制备高效真空紫外线激发的铝酸钡镁蓝色荧光体有如下特点：

- 1、在制备上述发光材料时，坩埚是在空气中高温灼烧，制备工艺简单，安全可靠，生产条件容易控制，生产周期短，成本低。
- 2、由于采用双坩埚还原，使样品与石墨或碳隔开，既能够有效地防止石墨或碳的污染，同时又能有效还原样品，因此可以获得高效发光材料。
- 3、可以连续加热，大量节约能源，降低生产成本。

具体实施方式

实施例 1

称取 BaCO_3 0.09 摩尔， Al_2O_3 0.5 摩尔， MgO 0.1 摩尔， Eu_2O_3 0.005

摩尔, H_3BO_3 0.005 摩尔, 利用球磨机进行充分研磨混合, 放入一个较小的氧化铝坩埚中, 盖上非密封盖, 然后把它放入一个较大的氧化铝坩埚内, 把它墨或碳放入外坩埚和内坩埚之间, 外坩埚盖上密封盖, 放入高温炉内, $1450\text{ }^\circ\text{C}$, 灼烧 5 小时, 冷却取出, 去除碳, 球磨分散后, 过筛后洗涤, 然后烘干, 过筛即得到高效蓝色荧光体, 147nm 激发下发光亮度为 104。

实施例 2

称取 BaCO_3 0.09 摩尔, Al_2O_3 0.5 摩尔, MgO 0.1 摩尔, Eu_2O_3 0.005 摩尔, NH_4F 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 103。

实施例 3

称取 $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.08 摩尔, $\text{Al}(\text{OH})_3$ 1 摩尔, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 0.1 摩尔, Eu_2O_3 0.01 摩尔, H_3BO_3 0.002 摩尔, AlF_3 0.004 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 4

称取 BaCO_3 0.095 摩尔, $\text{BaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0.01 摩尔, Al_2O_3 0.5 摩尔, MgO 0.1 摩尔, Eu_2O_3 0.002 摩尔, H_3BO_3 0.003 摩尔, BaF_2 0.002 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 101。

实施例 5

称取 BaO 0.09 摩尔, Al_2O_3 0.5 摩尔, MgO 0.09 摩尔, $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 0.01 摩尔, Eu_2O_3 0.005 摩尔, H_3BO_3 0.005 摩尔, 灼烧温度为 $1400\text{ }^\circ\text{C}$, 灼烧为 8 小时, 其它条件同实施例 1, 所获得的荧光体在 147nm 激发下亮度为 103。

实施例 6

称取 BaCO_3 0.09 摩尔, Al_2O_3 0.5 摩尔, MgO 0.05 摩尔,

(MgCO₃)₄Mg(OH)₂•5H₂O 0.01 摩尔, Eu₂O₃ 0.005 摩尔, MgF₂ 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 105。

实施例 7

称取 BaCO₃ 0.09 摩尔, Al₂O₃ 0.5 摩尔, (MgCO₃)₄Mg(OH)₂•5H₂O 0.02 摩尔, Eu₂O₃ 0.005 摩尔, 于 1400 °C 灼烧 3 小时, 其它条件同实施例 1, 取出研碎, 然后再于 1600 °C 还原气氛下灼烧 3 小时, 所获得的荧光体在 147nm 激发下亮度为 108。

实施例 8

称取 BaCO₃ 0.09 摩尔, Al(OH)₃ 1 摩尔, Mg(OH)₂ 0.1 摩尔, Eu₂O₃ 0.005 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 1700 °C 灼烧 2 小时, 其它条件同实施例 1, 所得荧光体的发光亮度为 106。