

[19]中华人民共和国专利局

[51]Int.Cl⁶

C09K 11/80



[12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 95106919.5

[43]公开日 1998年4月29日

[11] 公开号 CN 1180095A

[22]申请日 95.6.2

[30]优先权

[32]94.12.6 [33]CN[31]94117443.3

[71]申请人 中国科学院长春应用化学研究所

地址 130022吉林省长春市斯大林大街109号

[72]发明人 洪广言 尤洪鹏 张以洁 李有谟

徐税锋 贾庆新 于得财

[74]专利代理机构 中国科学院长春专利事务所

代理人 曹桂珍

权利要求书 1 页 说明书 3 页 附图页数 0 页

[54]发明名称 稀土 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 绿色发光材料的制备

[57]摘要

本发明属于 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 绿色发光材料的制备方法。绿色发光材料。

本发明综合铝酸盐和硼酸盐基质的优点，在 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 基质中，采用 Ce^{3+} 敏化 Tb^{3+} ，合成采用固相反应法，经灼烧、冷却、研磨得到高亮度的掺稀土上的 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 绿色发光材料。

(BJ)第 1456 号

权 利 要 求 书

1、一种稀土 $Al_2O_3-B_2O_3$ 绿色发光材料的制备方法,其特征
在于在 $Al_2O_3-B_2O_3$ 基质中,采用 Ce^{3+} 敏化 Tb^{3+} ,材料的配比为(克
分子比):



式中: $a/b > 1.0$ $0.2 < x < 1.8$ $0.1 < y < 1.6$

其中 Al_2O_3 和 B_2O_3 也可选择在高温下可生成 Al_2O_3 和 B_2O_3 的化
合物, CeO_2 和 Tb_4O_7 可以选择相应的稀土化合物;

合成采用固相反应法,按所需配比称取物料混匀,将混合物
置于刚玉坩埚中,加坩锅盖,在还原气氛下,在 $1100-1400^{\circ}C$ 温
度下灼烧 $0.2-8$ 小时,也可在 $400^{\circ}C-600^{\circ}C$ 下预烧 $1-2$ 小时之后
再进行灼烧,取出冷却至室温,将烧结体研成粉末,即成所需发
光材料。

说 明 书

稀土 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 绿色发光材料的制备

本发明属于 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 绿色发光材料制备方法。

稀土发光材料已在光致发光、阴极射线发光、电致发光和X-射线发光等方面获得广泛的应用，绿色发光材料其发光波长处于人眼的视觉函数的峰值位置，对发光亮度起着决定性的作用。因此提高绿色发光材料的发光亮度就意味着提高发光器件的效率。人们对绿色发光材料的制备进行了大量的研究。日本特许公报平1—24439公开了一种二次特性稳定的绿色发光材料的制备方法，其采用含20%水解的 SiO_2 作为原料，烧制的 $(\text{LaCeTb})_2\text{O}_3 \cdot m\text{P}_2\text{O}_5 \cdot n\text{Si}_2\text{O}_7$ 绿色材料，制出的同型号灯，其光通量在4%范围内变化

日本公开特许公报(81)159227公开了一种含氟的铝酸盐灯用绿粉，为提高掺铈和铽的铝酸镁 $(\text{Ce, Tb})\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}$ 绿色灯粉的稳定性，加入少量Ca取代部分Ce和Tb，加入少量F取代部分O，化学式为 $[(\text{Ce, Tb})_{1-y}\text{Ca}_y]\text{MgAl}_{11}\text{O}_{19}\text{F}_y$ 制备方法是，将原料混合球磨，在氧化铝坩埚中以1100—1400℃的弱还原气氛(含2% H_2 , 98% N_2)中灼烧2小时以上。在 $y=0.3$ 的情况下，初始亮度比 $y=0$ 的粉提高11%，点灯100小时后， $y=0$ 的粉衰减2.9%， $y=0.3$ 的粉衰减2.4%

本发明的目的是综合铝酸盐和硼酸盐基质的优点，在 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 基质中，采用 Ce^{3+} 敏化 Tb^{3+} ，制备一种新型的高亮度掺稀土 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 绿色发光材料

本发明材料的配比(克分子比)：



式中： $a/b \geq 1.0$ $0.2 < x < 1.8$ $0.1 < y < 1.6$

其中 Al_2O_3 和 B_2O_3 也可选择在高温下可生成 Al_2O_3 和 B_2O_3 的化合物， CeO_2 和 Tb_4O_7 可以选择相应的稀土化合物。

合成采用固相反应法，按所需配比称取物料混匀。将混合物置于刚玉坩埚中，加坩埚盖，在还原气氛下，在 $1100\text{—}1400^\circ\text{C}$ 温度下灼烧 $0.2\text{—}8$ 小时，也可在 $400^\circ\text{C—}600^\circ\text{C}$ 下预烧 $1\text{—}2$ 小时之后再行灼烧，取出冷却至室温，将烧结体研成粉末，即成所需发光材料。

该材料在 254nm 的紫外光照射下，发射强的绿光。用YG-Ⅱ型荧光粉相对亮度仪测定，以多铝酸盐绿粉为标准，其相对发光亮度大于 103% 。

本发明的荧光粉原料易得，制备工艺简单，采用固相反应，易于扩大生产，合成温度低，在 $1100^\circ\text{C—}1400^\circ\text{C}$ 即可制成。

本发明提供的实施例如下：

实施例1：称取 1.764 克 Al_2O_3 ， 1.137 克 H_3BO_3 ， 0.138 克 CeO_2 和 0.112 克 Tb_4O_7 及在玛瑙研钵中研细、混匀。然后将混合物置于刚玉坩埚内、压实，并在坩埚内放碳后加盖后、置于 1200°C 灼烧 4 小时，取出冷却至室温，除去碳后，将产物研成粉末，即成所需的荧光粉。

实施例2：称取 1.702 克 Al_2O_3 ， 1.236 克 H_3BO_3 ， 0.24 克 CeO_2 和 0.224 克 Tb_4O_7 在玛瑙研钵中研细、混匀。然后将混合物置于刚玉坩埚、压实、并在坩埚内放碳后加盖，在 400°C 温度下烧 1 小时，然后升温到 1100°C 灼烧 8 小时，取出冷却至室温，除去碳后，将产物研成粉末，即成所需的荧光粉。

实施例3：称取0.867克 Al_2O_3 ，0.618克 H_3BO_3 ，0.103克 CeO_2 和0.075克 Tb_4O_7 ，同上操作，在 1400°C ，0.2小时。

实施例4：称取50.98克 Al_2O_3 ，21.60克 B_2O_3 ，7.60克 CeO_2 ，6.23克 Tb_4O_7 ，用球磨机充分混合均匀，然后放入刚玉坩埚内，放碳后加盖，在 1200°C 烧0.5小时，取出冷却至室温，除去碳，将产物研成粉末，即成所需的荧光粉。

实施例5：称取11.69克 $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ ，2.16克 B_2O_3 ，1.03克 $\text{Tb}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ ，1.09克 $\text{Ce}(\text{C}_2\text{O}_4)_3$ ，用球磨机充分混合均匀，然后放入坩埚内，加盖，置 600°C 烧2小时，然后于 1250°C 烧1.5小时，取出，冷却至室温，除去碳，将产物研成粉末即成所需的荧光粉。