

[19] 中华人民共和国国家知识产权局



[12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200810051543.0

[51] Int. Cl.

C09K 11/79 (2006.01)

H01J 29/20 (2006.01)

[43] 公开日 2009年5月6日

[11] 公开号 CN 101423759A

[22] 申请日 2008.12.8

[21] 申请号 200810051543.0

[71] 申请人 中国科学院长春光学精密机械与物理研究所

地址 130033 吉林省长春市东南湖大路16号

[72] 发明人 张家骅 王美媛 张霞

[74] 专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务所
代理人 赵炳仁

权利要求书1页 说明书8页 附图1页

[54] 发明名称

基于阴极射线管激发的蓝绿色长余辉荧光粉及其制备方法

[57] 摘要

本发明涉及一种用于照明与显示技术的长余辉荧光粉，特别是一种基于阴极射线管激发的蓝绿色长余辉荧光粉。它是化学式为 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4 - y\text{Si}_3\text{N}_4 - z\text{BaCO}_3$ 的以稀土二价铕离子激活的氮氧化物，式中， $0.001 \leq x \leq 0.05$ ； $0.01 \leq y \leq 2$ ； $0.01 \leq z \leq 10$ 。本发明涉及的长余辉荧光粉为发射峰为490nm~505nm的蓝绿色荧光粉，该种荧光粉可有效的满足目前基于阴极射线管激发的蓝绿色荧光粉的市场需求，且本发明长余辉荧光粉具有较好的抗高温辐照性能。

1. 一种基于阴极射线管激发的蓝绿色长余辉荧光粉，其特征是化学式为 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4 - y\text{Si}_3\text{N}_4 - z\text{BaCO}_3$ 的以稀土二价铕离子激活的氮氧化物，式中， $0.001 \leq x \leq 0.05$; $0.01 \leq y \leq 2$; $0.01 \leq z \leq 10$ 。

2. 根据权利要求1所述的基于阴极射线管激发的蓝绿色长余辉荧光粉，其特征在于所述化学式中， $x = 0.01$; $y = 1$; $z = 4$ 。

3. 一种制备权利要求1所述基于阴极射线管激发的蓝绿色长余辉荧光粉的方法，其特征在于包括以下步骤：

a. 按权利要求1所述化学式中 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$ 的各元素的摩尔比称取碳酸钡、二氧化硅、氧化铕，研磨混匀后，放入到管式炉中，在还原气氛下培烧，培烧温度为 $1200\text{ }^\circ\text{C}$ - $1300\text{ }^\circ\text{C}$ ，培烧时间为3-4小时，培烧后自然冷却获得中间化合物硅酸钡 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$ ；

b. 再按权利要求1所述化学式 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4 - y\text{Si}_3\text{N}_4 - z\text{BaCO}_3$ 中 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$ 、 Si_3N_4 和 BaCO_3 的摩尔比称取步骤a所获得的硅酸钡和碳酸钡、氮化硅，研磨混匀后，放入到管式炉中，在还原气氛下培烧，培烧温度为 $1300\text{ }^\circ\text{C}$ - $1500\text{ }^\circ\text{C}$ ，培烧时间为3-4小时，自然冷却，取出研碎即得体色为绿色的在阴极射线管激发下发射蓝绿色的长余辉荧光粉。

4. 根据权利要求3所述的制备权利要求1所述基于阴极射线管激发的蓝绿色长余辉荧光粉的方法，其特征在于所述步骤a、b培烧的还原气氛为 $5\%\text{N}_2+95\%\text{H}_2$ 混合气氛。

基于阴极射线管激发的蓝绿色长余辉荧光粉及其制备方法

技术领域

本发明涉及一种用于照明与显示技术的长余辉荧光粉，特别是一种可被阴极射线管激发的蓝绿色长余辉荧光粉及其制备方法。

背景技术

目前,可被阴极射线激发的长余辉荧光粉大多数以橙红色为主,而能够产生绿色余辉的该类荧光粉比较少,且抗高温辐照特性较差。不能满足该技术领域的需求。

发明内容

本发明的目的是为了提出一种基于阴极射线管激发的蓝绿色长余辉荧光粉及其制备方法,该蓝绿色长余辉荧光粉具有较高的抗高温辐照性质,适用于照明与显示技术,特别军事雷达示波器的显示屏上。

本发明基于阴极射线管激发的蓝绿色长余辉荧光粉,是化学式为 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4 - y\text{Si}_3\text{N}_4 - z\text{BaCO}_3$ 的以稀土二价铕离子激活的氮氧化物,式中, $0.001 \leq x \leq 0.05$; $0.01 \leq y \leq 2$; $0.01 \leq z \leq 10$ 。

其式中 x 、 y 、 z 值为 $x = 0.01$, $y = 1$, $z = 4$ 时,该材料性能最佳。当被阴极射线管激发而撤掉激发光源后具有最强的初始衰减强度和最长的衰减时间,其余辉的发射位置为 505nm。

本发明基于阴极射线管激发的蓝绿色长余辉荧光粉的制备方法,包括以下步骤:

a. 按权利要求 1 所述化学式中 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$ 的各元素的摩尔比称取碳酸钡、二氧化硅、氧化铕,研磨混匀后,放入到管式炉中,在还原气氛下培

烧，培烧温度为 1200 °C-1300 °C，培烧时间为 3-4 小时，培烧后自然冷却获得中间化合物硅酸钡 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$ ；

b. 再按权利要求 1 所述化学式 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4 - y\text{Si}_3\text{N}_4 - z\text{BaCO}_3$ 中 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4$ 、 Si_3N_4 和 BaCO_3 的摩尔比称取步骤 a 所获得的硅酸钡和碳酸钡、氮化硅，研磨混匀后，放入到管式炉中，在还原气氛下培烧，培烧温度为 1300 °C-1500 °C，培烧时间为 3-4 小时，自然冷却，取出研碎即得体色为绿色的在阴极射线管激发下发射蓝绿色的长余辉荧光粉。

本发明涉及的长余辉荧光粉为发射峰为 490nm~505nm 的蓝绿色荧光粉，该种荧光粉可有效的满足目前基于阴极射线管激发的蓝绿色荧光粉的市场需求，且本发明长余辉荧光粉具有较好的抗高温辐照性能。

附图说明

图 1 是实施例 6 所制备的长余辉荧光粉的余辉发射光谱图；

图 2 是实施例 6 所制备的长余辉荧光粉的余辉衰减曲线图。

具体实施方式

以下结合实施例对本发明内容作进一步详细描述。

本发明基于阴极射线管激发的蓝绿色长余辉荧光粉，是化学式为 $(\text{Ba}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{SiO}_4 - y\text{Si}_3\text{N}_4 - z\text{BaCO}_3$ 的以稀土二价钡离子激活的氮氧化物，式中， $0.001 \leq x \leq 0.05$ ； $0.01 \leq y \leq 2$ ； $0.01 \leq z \leq 10$ 。

以下是对不同 x、y、z 值情况下的材料制备。

实施例 1

x=0.001，y=0.01，z=0.01 时，

按化学计量比称取 3.0g BaCO_3 ，0.4572g SiO_2 和 0.02702g Eu_2O_3 ，将称取的原料充分研磨混匀后，置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚，放入高温管式炉中。在 5% N_2 +95% H_2 还原气氛条件下，在 1200°C-1300°C 培烧 3-4 小时冷却后取出研磨得 $(\text{Ba}_{0.999}\text{Eu}_{0.001})_2\text{SiO}_4$ 粉末，再称取该荧光粉 2g，0.0077g Si_3N_4 和 0.0215g

BaCO₃ 与上述所得的 Ba₂SiO₄:Eu²⁺ 一起研磨混匀, 按照上述的实验条件在 1300℃-1500℃ 培烧 3-4 小时, 自然冷却, 取出后研碎即得体色为绿色的蓝绿光发射荧光粉。其余辉为 490nm 的蓝绿光。

实施例 2

x=0.01, y=1, z=0.5 时,

按化学计量比称取 3.0g BaCO₃, 0.4613g SiO₂ 和 0.02702g Eu₂O₃, 将称取的原料充分研磨混匀后, 置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚, 放入高温管式炉中。在 H₂ 和 N₂ 还原气氛条件下, 在 1200℃-1300℃ 培烧 3-4 小时冷却后取出研磨得 (Ba_{0.99}Eu_{0.01})₂SiO₄ 粉末, 再称取该荧光粉 2.0g, 0.7644g Si₃N₄ 和 0.5377g BaCO₃ 充分研细混匀, 按照上述的实验条件在 1300℃-1500℃ 培烧 3-4 小时, 自然冷却, 取出研碎即得体色为绿色的绿光发射荧光粉。其余辉光谱如图 1 光谱 a 所示, 发射 490nm 的蓝绿光。

实施例 3

x=0.01, y=1, z=1 时,

按化学计量比称取 3.0g BaCO₃, 0.4613g SiO₂ 和 0.02702g Eu₂O₃, 将称取的原料充分研磨混匀后, 置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚, 放入高温管式炉中。在 H₂ 和 N₂ 还原气氛条件下, 在 1200℃-1300℃ 培烧 3-4 小时冷却后取出研磨得 (Ba_{0.99}Eu_{0.01})₂SiO₄ 粉末, 再称取该荧光粉 2.0g, 0.7644g Si₃N₄ 和 1.0753g BaCO₃ 充分研细混匀, 按照上述的实验条件在 1300℃-1500℃ 培烧 3-4 小时, 自然冷却, 取出研碎即得体色为绿色的绿光发射荧光粉。其余辉为 492nm 的蓝绿光。

实施例 4

x=0.01, y=1, z=2 时,

按化学计量比称取 3.0g BaCO₃, 0.4613g SiO₂ 和 0.02702g Eu₂O₃, 将称取的原料充分研磨混匀后, 置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚, 放入高温管式炉中。在 H₂ 和 N₂ 还原气氛条件下, 在 1200℃-1300℃ 培烧 3-4 小时冷却后取出研磨

得 $(\text{Ba}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})_2\text{SiO}_4$ 粉末,再称取该荧光粉 2.0g,0.7644g Si_3N_4 和 2.1506g BaCO_3 充分研细混匀,按照上述的实验条件在 1300℃-1500℃培烧 3-4 小时,自然冷却,取出研碎即得体色为绿色的绿光发射荧光粉。其余辉为 495nm 的蓝绿光。

实施例 5

$x=0.01$, $y=1$, $z=3$ 时,

按化学计量比称取 3.0g BaCO_3 , 0.4613g SiO_2 和 0.02702g Eu_2O_3 ,将称取的原料充分研磨混匀后,置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚,放入高温管式炉中。在 H_2 和 N_2 还原气氛条件下,在 1200℃-1300℃培烧 3-4 小时冷却后取出研磨得 $(\text{Ba}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})_2\text{SiO}_4$ 粉末,再称取该荧光粉 1.5g,0.5733g Si_3N_4 和 2.4195g BaCO_3 充分研细混匀,按照上述的实验条件在 1300℃-1500℃培烧 3-4 小时,自然冷却,取出研碎即得体色为绿色的绿光发射荧光粉。其余辉为 505nm 的蓝绿光。

实施例 6

$x=0.01$, $y=1$, $z=4$ 时,

按化学计量比称取 3.0g BaCO_3 , 0.4613g SiO_2 和 0.02702g Eu_2O_3 ,将称取的原料充分研磨混匀后,置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚,放入高温管式炉中。在 H_2 和 N_2 还原气氛条件下,在 1200℃-1300℃培烧 3-4 小时冷却后取出研磨得 $(\text{Ba}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})_2\text{SiO}_4$ 粉末,再称取该荧光粉 1.0g,0.3822g Si_3N_4 和 2.1507g BaCO_3 充分研细混匀,按照上述的实验条件在 1300℃-1500℃培烧 3-4 小时,自然冷却,取出研碎即得体色为绿色的绿光发射荧光粉。其余辉光谱如图 1 光谱 b 所示,发射 505nm 的蓝绿光;余辉衰减曲线如图 2 所示。其余辉为 505nm 的蓝绿光,该成分下,其余辉特性最佳。

实施例 7

$x=0.01$, $y=0.1$, $z=2$ 时,

按化学计量比称取 3.0g BaCO_3 , 0.4613g SiO_2 和 0.02702g Eu_2O_3 ,将称取的原料充分研磨混匀后,置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚,放入高温管式炉中。

在 H_2 和 N_2 还原气氛条件下, 在 $1200^\circ C$ - $1300^\circ C$ 培烧 3-4 小时冷却后取出研磨得 $(Ba_{0.99}Eu_{0.01})_2SiO_4$ 粉末, 再称取该荧光粉 1.5g, 0.0573g Si_3N_4 和 1.6130g $BaCO_3$ 充分研细混匀, 按照上述的实验条件在 $1300^\circ C$ - $1500^\circ C$ 培烧 3-4 小时, 自然冷却, 取出研碎即得体色为绿色的绿光发射荧光粉。其余辉为 505nm 的蓝绿光。

实施例 8

$x=0.01$, $y=0.2$, $z=2$ 时,

按化学计量比称取 3.0g $BaCO_3$, 0.4613g SiO_2 和 0.02702g Eu_2O_3 , 将称取的原料充分研磨混匀后, 置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚, 放入高温管式炉中。在 H_2 和 N_2 还原气氛条件下, 在 $1200^\circ C$ - $1300^\circ C$ 培烧 3-4 小时冷却后取出研磨得 $(Ba_{0.99}Eu_{0.01})_2SiO_4$ 粉末, 再称取该荧光粉 1.5g, 0.1147g Si_3N_4 和 1.6130g $BaCO_3$ 充分研细混匀, 按照上述的实验条件在 $1300^\circ C$ - $1500^\circ C$ 培烧 3-4 小时, 自然冷却, 取出研碎即得体色为绿色的绿光发射荧光粉。其余辉为 505nm 的蓝绿光。

实施例 9

$x=0.01$, $y=0.3$, $z=2$ 时,

按化学计量比称取 3.0g $BaCO_3$, 0.4613g SiO_2 和 0.02702g Eu_2O_3 , 将称取的原料充分研磨混匀后, 置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚, 放入高温管式炉中。在 H_2 和 N_2 还原气氛条件下, 在 $1200^\circ C$ - $1300^\circ C$ 培烧 3-4 小时冷却后取出研磨得 $(Ba_{0.99}Eu_{0.01})_2SiO_4$ 粉末, 再称取该荧光粉 1.5g, 0.1720g Si_3N_4 和 1.6130g $BaCO_3$ 充分研细混匀, 按照上述的实验条件在 $1300^\circ C$ - $1500^\circ C$ 培烧 3-4 小时, 自然冷却, 取出研碎即得体色为绿色的绿光发射荧光粉。其余辉为 505nm 的蓝绿光。

实施例 10

$x=0.01$, $y=0.5$, $z=2$ 时,

按化学计量比称取 3.0g $BaCO_3$, 0.4613g SiO_2 和 0.02702g Eu_2O_3 , 将称取的原料充分研磨混匀后, 置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚, 放入高温管式炉中。在 H_2 和 N_2 还原气氛条件下, 在 $1200^\circ C$ - $1300^\circ C$ 培烧 3-4 小时冷却后取出研磨

得 $(\text{Ba}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})_2\text{SiO}_4$ 粉末,再称取该荧光粉 1.5g,0.2867g Si_3N_4 和 1.6130g BaCO_3 充分研细混匀,按照上述的实验条件在 1300°C - 1500°C 培烧 3-4 小时,自然冷却,取出研碎即得体色为绿色的绿光发射荧光粉。其余辉为 505nm 的蓝绿光。

实施例 11

$x=0.01$, $y=0.75$, $z=2$ 时,

按化学计量比称取 3.0g BaCO_3 , 0.4613g SiO_2 和 0.02702g Eu_2O_3 ,将称取的原料充分研磨混匀后,置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚,放入高温管式炉中。在 H_2 和 N_2 还原气氛条件下,在 1200°C - 1300°C 培烧 3-4 小时冷却后取出研磨得 $(\text{Ba}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})_2\text{SiO}_4$ 粉末,再称取该荧光粉 1.362g,0.3904g Si_3N_4 和 1.4645g BaCO_3 充分研细混匀,按照上述的实验条件在 1300°C - 1500°C 培烧 3-4 小时,自然冷却,取出研碎即得体色为绿色的绿光发射荧光粉。其余辉为 505nm 的蓝绿光。

实施例 12

$x=0.003$, $y=1$, $z=2$ 时,

按化学计量比称取 3.0g BaCO_3 , 0.4581g SiO_2 和 0.0080g Eu_2O_3 ,将称取的原料充分研磨混匀后,置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚,放入高温管式炉中。在 H_2 和 N_2 还原气氛条件下,在 1200°C - 1300°C 培烧 3-4 小时冷却后取出研磨得 $(\text{Ba}_{0.997}\text{Eu}_{0.003})_2\text{SiO}_4$ 粉末,再称取该荧光粉 1.3g,0.4971g Si_3N_4 和 1.3987g BaCO_3 充分研细混匀,按照上述的实验条件在 1300°C - 1500°C 培烧 3-4 小时,自然冷却,取出研碎即得体色为绿色的绿光发射荧光粉。其余辉为 505nm 的蓝绿光。

实施例 13

$x=0.0045$, $y=1$, $z=2$ 时,

按化学计量比称取 3.0g BaCO_3 , 0.4588g SiO_2 和 0.0121g Eu_2O_3 ,将称取的原料充分研磨混匀后,置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚,放入高温管式炉中。

在 H_2 和 N_2 还原气氛条件下，在 $1200^\circ C$ - $1300^\circ C$ 培烧 3-4 小时冷却后取出研磨得 $(Ba_{0.9955}Eu_{0.0045})_2SiO_4$ 粉末，再称取该荧光粉 1.5g, 0.5736g Si_3N_4 和 1.6137g $BaCO_3$ 充分研细混匀，按照上述的实验条件在 $1300^\circ C$ - $1500^\circ C$ 培烧 3-4 小时，自然冷却，取出研碎即得体色为绿色的绿光发射荧光粉。其余辉为 505nm 的蓝绿光。

实施例 14

$x=0.006$, $y=1$, $z=2$ 时，

按化学计量比称取 3.0g $BaCO_3$, 0.4595g SiO_2 和 0.0162g Eu_2O_3 ，将称取的原料充分研磨混匀后，置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚，放入高温管式炉中。在 H_2 和 N_2 还原气氛条件下，在 $1200^\circ C$ - $1300^\circ C$ 培烧 3-4 小时冷却后取出研磨得 $(Ba_{0.994}Eu_{0.006})_2SiO_4$ 粉末，再称取该荧光粉 1.5g, 0.5735g Si_3N_4 和 1.6135g $BaCO_3$ 充分研细混匀，按照上述的实验条件在 $1300^\circ C$ - $1500^\circ C$ 培烧 3-4 小时，自然冷却，取出研碎即得体色为绿色的绿光发射荧光粉。其余辉为 505nm 的蓝绿光。

实施例 15

$x=0.0075$, $y=1$, $z=2$ 时，

按化学计量比称取 3.0g $BaCO_3$, 0.4602g SiO_2 和 0.0202g Eu_2O_3 ，将称取的原料充分研磨混匀后，置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚，放入高温管式炉中。在 H_2 和 N_2 还原气氛条件下，在 $1200^\circ C$ - $1300^\circ C$ 培烧 3-4 小时冷却后取出研磨得 $(Ba_{0.9925}Eu_{0.0075})_2SiO_4$ 粉末，再称取该荧光粉 1.5g, 0.5734g Si_3N_4 和 1.6133g $BaCO_3$ 充分研细混匀，按照上述的实验条件在 $1300^\circ C$ - $1500^\circ C$ 培烧 3-4 小时，自然冷却，取出研碎即得体色为绿色的绿光发射荧光粉。其余辉为 505nm 的蓝绿光。

实施例 16

$x=0.02$, $y=1$, $z=2$ 时，

按化学计量比称取 2.5g BaCO₃, 0.3884g SiO₂ 和 0.0455g Eu₂O₃, 将称取的原料充分研磨混匀后, 置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚, 放入高温管式炉中。在 H₂ 和 N₂ 还原气氛条件下, 在 1200°C-1300°C 培烧 3-4 小时冷却后取出研磨得(Ba_{0.98}Eu_{0.02})₂SiO₄ 粉末, 再称取该荧光粉 1.5g, 0.5729g Si₃N₄ 和 1.6117g BaCO₃ 充分研细混匀, 按照上述的实验条件在 1300°C-1500°C 培烧 3-4 小时, 自然冷却, 取出研碎即得体色为绿色的绿光发射荧光粉。其余辉为 505nm 的蓝绿光。

实施例 17

x=0.05, y=2, z=4 时,

按化学计量比称取 2.5g BaCO₃, 0.4006g SiO₂ 和 0.1173g Eu₂O₃, 将称取的原料充分研磨混匀后, 置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚, 放入高温管式炉中。在 H₂ 和 N₂ 还原气氛条件下, 在 1200°C-1300°C 培烧 3-4 小时冷却后取出研磨得(Ba_{0.95}Eu_{0.05})₂SiO₄ 粉末, 再称取该荧光粉 1.5g, 1.14g Si₃N₄ 和 3.2g BaCO₃ 充分研细混匀, 按照上述的实验条件在 1300°C-1500°C 培烧 3-4 小时, 自然冷却, 取出研碎即得体色为绿色的绿光发射荧光粉。其余辉为 505nm 的蓝绿光。

实施例 18

x=0.05, y=1, z=10 时,

按化学计量比称取 2.5g BaCO₃, 0.4006g SiO₂ 和 0.1173g Eu₂O₃, 将称取的原料充分研磨混匀后, 置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚, 放入高温管式炉中。在 H₂ 和 N₂ 还原气氛条件下, 在 1200°C-1300°C 培烧 3-4 小时冷却后取出研磨得(Ba_{0.95}Eu_{0.05})₂SiO₄ 粉末, 再称取该荧光粉 1.5g, 0.5715g Si₃N₄ 和 8.039g BaCO₃ 充分研细混匀, 按照上述的实验条件在 1300°C-1500°C 培烧 3-4 小时, 自然冷却, 取出研碎即得体色为绿色的绿光发射荧光粉。其余辉为 505nm 的蓝绿光。

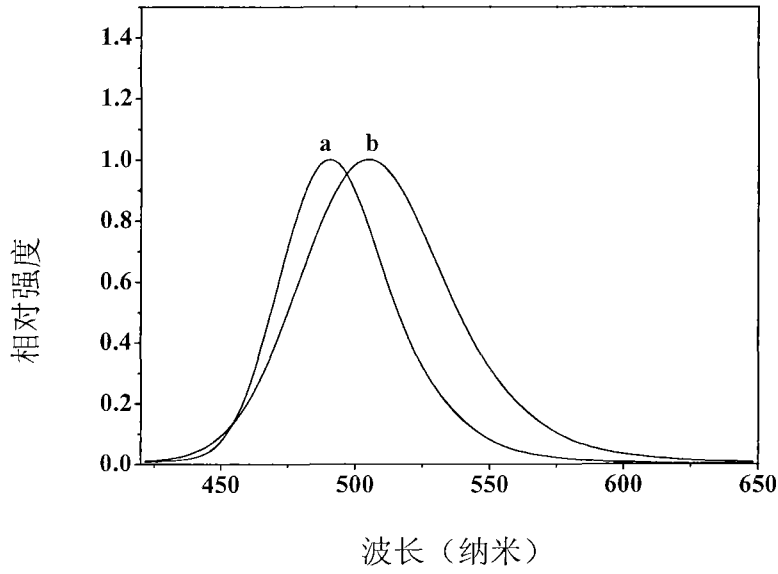


图 1

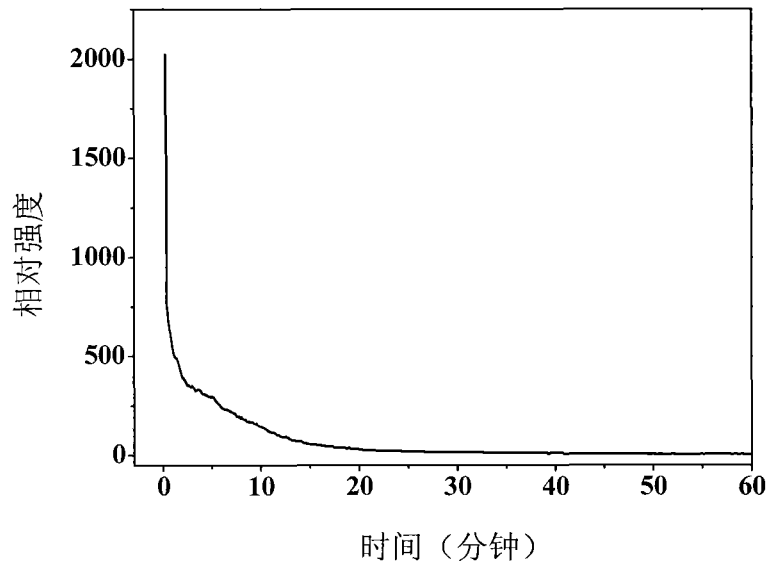


图 2