19) DEUTSCHE DEMOKRATISCHE REPUBLIK

PATENTSCHRIFT

Wirtschaftspatent

ISSN 0433-6461 (11) 0152 575

Erteilt gemaeß § 5 Absatz 1 des Aenderungsgesetzes zum Patentgesetz

Int.Cl.³ 3(51) C 09 K 11/30

AMT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veroeffentlicht

21) WP C 09 K/ 223 224 (22) 08.08.80 (44) 02.12.81

71) siehe (72)
72) MAIHOLD, BODO,DR. DIPL. -CHEM.;HOGE, CORDULA,DIPL. -CHEM.;DD;
73) siehe (72)
74) KOMBINAT VEB NARVA "ROSA LUXEMBURG", BUERO FUER SCHUTZRECHTE UND LIZENZEN, 1017 BERLIN, EHRENBERGSTR. 11-14

(54) VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG VON ALUMINATLEUCHTSTOFFEN

(57) Die Erfindung bezieht sich auf den Gluehprozess, der zur Herstellung von Aluminatleuchtstoffen erforderlich ist. Diese Leuchtstoffe werden bei Lampen, Katodenstrahlroehren und Roentgenschirmen eingesetzt. Ziel der Erfindung ist die Herabsetzung der Gluehtemperaturen. Erfindungsgemaess wird die Aufgabe dadurch geloest, dass die Mischung der Ausgangsstoffe bei Temperaturen zwischen 1200 - 1350 °C in einer Gluehatmosphaere, die bis zu 100% Salzsaeuregas enthaelt, mindestens einmal geglueht wird.

Titel der Erfindung

Verfahren zur Herstellung von Aluminatleuchtstoffen

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung ist anwendbar auf dem Gebiet der Herstellung anorganischer Leuchtstoffe für Lampen, Katodenstrahlröhren, Röntgenschirme u. dgl., die ihrer chemischen Zusammensetzung nach Aluminate oder teilweise substituierte Aluminate sind.

Charakteristik der bekannten technischen Lösung

Einige charakteristische Aluminatleuchtstoffe der allgemeinen Formel $a\ A\ O_{x/2} \cdot b\ B\ O_{y/2} \cdot c\ C\ O_{z/2} \cdot d\ Al_2O_3$, (wobei A, B und C andere Elemente mit den Wertigkeiten x, y bzw. z, z. B. Alkali-, Erdalkalielemente oder Seltene Erden sind, auch Mischungen verschiedener dieser Elemente) erfordern bei ihrer Herstellung aus den Mischungen der Oxide oder anderer Verbindungen, die beim Erhitzen in die Oxide übergehen, sehr hohe Glühtemperaturen bis zu 1750 °C und werden in der DE-OS 2353 943 beschrieben. In der gleichen Schrift sind auch die bisher dafür bekannten Herstellungsverfahren aufgeführt.

Es werden verschiedene Möglichkeiten angegeben, die eine nahezu vollständige Umsetzung der Ausgangsstoffe während des Glühprozesses gewährleisten sollen.
So können eines oder mehrere der Bestandteile der Ausgangsmischung im Überschuß eingesetzt werden, z. B. Aluminiumoxid oder Alkaliverbindungen. Dieses Verfahren hat jedoch den Nachteil, daß das Endprodukt Fremdphasen enthält, die sich nicht oder nur durch einen nachträglichen Waschprozeß daraus entfernen lassen.
Wie in der DE-OS 2652 472 beschrieben wird, wirkt sich in $Ce_{0,67}Tb_{0,33}MgAl_{11}O_{19}$ zwar selbst ein hoher Aluminiumoxidüberschuß nicht nachteilig auf die optischen Eigenschaften des fertigen Leuchtstoffes aus, jedoch sind für die Synthese trotzdem mehrere Glühungen bei 1550 °C notwendig. Diese hohen Temperaturen sind für die industrielle Leuchtstoffherstellung ungewöhnlich und bringen zusätzlich Probleme bezüglich der Ofenheizung, der Tiegel und Schutzgasreaktoren mit sich.
Wie VERSTEGEN in J. Electrochem Soc. 121 (12)(1974) 1623-1627 berichtet, sind diese hohen Temperaturen auch durch eine gemeinsame Ausfällung der Ausgangsstoffe aus wäßriger Lösung, die eine Verkürzung der Diffusionswege während der Festkörperreaktinn bewirkt, nicht zu vermeiden. Ebenda wird vorgeschlagen, die Glühtemperaturen durch den Zusatz von Flußmitteln herabzusetzen.
So kann ein Teil oder die gesamte Menge der Elemente, vorzugsweise Aluminium und/oder Magnesium, als Fluorid eingesetzt werden. Hierbei müssen die Fluoride aber durch mindestens eine Glühung in wasserdampfhaltiger Atmosphäre zersetzt werden. Dieses Verfahren schließt die Möglichkeit des unvollständigen Einbaus der aus den Fluoriden gebildeten Oxide und damit die Wahrscheinlichkeit der Bildung störender Fremdphasen und nicht stöchiometrischer Endprodukte ein.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein Verfahren zu entwickeln, das es ermöglicht, auf rationelle Weise Aluminatleuchtstoffe mit guten optischen Eigenschaften herzustellen.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Verfahren zur Präparation von Aluminatleuchtstoffen bei niedrigeren Temperaturen zu entwickeln.

Erfindungsgemäß wird die Aufgabe dadurch gelöst, daß die Ausgangsstoffe ohne einen Flußmittelzusatz bei Temperaturen zwischen 1200 °C und 13500 °C in einer Glühatmosphäre, die von 0,5 bis 100 % Salzsäuregas enthält, mindestens einmal geglüht werden.

Das Wesen der Erfindung besteht also darin, daß bei der Glühung des Oxidgemisches die mineralisierende Wirkung einer Glühatmosphäre ausgenutzt wird, die Salzsäuregas enthält.

Das Oxidgemisch zur Synthese des Leuchtstoffes wird in der üblichen Weise, durch intensives Verreiben, Vermahlen oder durch gemeinsame Fällung der Hydroxide oder anderer Verbindungen, die beim Erhitzen in die Oxide zerfallen, hergestellt. Der Zusatz von Flußmitteln ist nicht erforderlich.

Die Glühung erfolgt bei Temperaturen zwischen 1200 und 1350 °C in einer Atmosphäre, die bis zu 100 % HCl-Gas enthält. Das HCl-Gas wird dem ohnehin in den meisten Fällen nötigen Schutzgas, wie Argon oder Stickstoff, das zur Reduktion bestimmter Aktivatoren, beispielsweise Europium, Mangan oder Cer, auch noch Wasserstoff oder andere reduzierende Gase enthalten kann, vor Eintritt in den Ofen zudosiert. Die Glühungen können in Quarz- oder Sinterkorundrohren mit Sinterkorundschiffchen als Probebehälter durchgeführt werden. Im allgemeinen reicht für eine vollständige Umsetzung der Reaktionsprodukte eine zweimalige Glühung von je zwei Stunden aus, wobei das Produkt nach der ersten Glühung nochmals homogenisiert werden muß.

Das Endprodukt enthält kein Chlorid. Die Korngröße ist von der HCl-Konzentration der Glühatmosphäre abhängig, derartig, daß eine hohe Konzentration die Bildung größerer Kristalle fördert.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung soll nachstehend an einem Ausführungsbeispiel erläutert werden. Zur Herstellung eines Leuchtstoffes der Zusammensetzung $Ba_{0,9}Eu_{0,1}Mg_2Al_{16}O_{27}$ werden 1,776 g $BaCO_3$, 0,176 g Eu_2O_3, 1,686 g $MgCO_3$ und 8,157 g Al_2O_3 sorgfältig vermischt und zwei Stunden bei 1300 °C in einer Atmosphäre von 95 % Luft und 5 % HCl-Gas geglüht. Nach erneutem Verreiben der Probe wird die Glühung bei 1300 °C für zwei Stunden in einer Atmosphäre von 90 % Stickstoff, 5 % Wasserstoff und 5 % HCl-Gas wiederholt.

Zur Herstellung eines Leuchtstoffes der Zusammensetzung $Ce_{0,67}Tb_{0,33}MgAl_{11}O_{19}$ löst man nacheinander 1,246 g Tb_4O_7, 17,161 g $Al(OH)_3$, 0,806 g MgO und 4,968 g $CeCl_3 \cdot 7H_2O$ in einer möglichst geringen Menge konzentrierter Salzsäure unter Erwärmen. Danach wird die Lösung stark eingeengt und mit destilliertem Wasser auf ca. 3 l verdünnt. Das Gemisch der Hydroxide wird bei ca. 80 °C unter Rühren mit ca. 10prozentiger Natronlauge ausgefällt, wobei der pH-Wert nicht über 10 ansteigen soll. Der Niederschlag wird abfiltriert, mit Wasser alkalifrei gewaschen und bei 100 - 120 °C getrocknet und zerkleinert. Das Gemisch wird zwei Stunden bei 1250 - 1300 °C in einer Glühatmosphäre von 90 % Stickstoff, 5 % Wasserstoff und 5 % HCl-Gas geglüht, unter Zusatz von wenig Wasser verrieben, getrocknet und erneut unter den gleichen Bedingungen geglüht.

Erfindungsanspruch

1. Verfahren zur Herstellung von Aluminatleuchtstoffen, gekennzeichnet dadurch, daß die Mischung der Ausgangsstoffe bei Temperaturen zwischen 1200 und 1350 °C in einer Glühatmosphäre, die bis zu 100 % Salzsäuregas enthält, mindestens einmal geglüht wird.