

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09K 11/59 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02157898.2

[45] 授权公告日 2007 年 5 月 16 日

[11] 授权公告号 CN 1315982C

[22] 申请日 2002.12.17 [21] 申请号 02157898.2

[30] 优先权

[32] 2001.12.19 [33] JP [31] 385832/01

[32] 2002.5.31 [33] JP [31] 158909/02

[73] 专利权人 住友化学工业株式会社

地址 日本大阪府

[72] 发明人 大野庆司 武田隆史 宫崎进

[56] 参考文献

CN1062581C 2001.2.28

US3897395 1975.7.29

US6010779A 2000.1.4

EP1090975A2 2001.4.11

审查员 刘 冰

[74] 专利代理机构 中国专利代理(香港)有限公司

代理人 王景朝 庞立志

权利要求书 1 页 说明书 6 页

[54] 发明名称

制备硅酸盐无机发光材料的方法

[57] 摘要

本发明的目的是提供一种制备具有高亮度的硅酸盐无机发光材料的方法。该目的是通过包括金属化合物的混合物的煅烧步骤的硅酸盐无机发光材料制备方法实现的,其中所述金属化合物中的一种是 BET 比表面积不低于 10 平方米/克的氧化硅。

1. 一种制备硅酸盐无机发光材料的方法，其包括煅烧金属化合物的混合物的步骤，其中所述金属化合物中的一种是 BET 比表面积不低于 10 平方米/克的氧化硅。

2. 权利要求 1 的方法，其中金属化合物的混合物是硅化合物和一种或多种选自 Ca、Sr、Ba、Mg、Eu、Mn 和 Zn 的金属的化合物的混合物。

3. 权利要求 1 的方法，其中硅酸盐无机发光材料包含由通式 $mM^1O \cdot nM^2O \cdot 2SiO_2$ 表示的化合物和一种或多种选自 Eu 和 Mn 的元素作为活化剂，在上述通式中 M^1 是一种或多种选自 Ca、Sr 和 Ba 的元素， M^2 是一种或多种选自 Mg 和 Zn 的元素， m 是 0.5 至 3.5，和 n 是 0.5 至 2.5。

4. 权利要求 1 的方法，其中 BET 比表面积不大于 400 平方米/克。

5. 权利要求 1 的方法，其中 BET 比表面积不低于 100 平方米/克。

6. 权利要求 1 的方法，其中氧化硅是球状氧化硅。

7. 权利要求 6 的方法，其中所述氧化硅的 BET 比表面积不大于 50 平方米/克。

8. 权利要求 6 的方法，其中所述球形氧化硅的最大直径与其最小直径的比值是 1 至 1.5。

9. 权利要求 8 的方法，其中所述球形氧化硅的最大直径与其最小直径的比值是 1 至 1.3。

10. 包含不低于 80 重量%的初始颗粒直径不大于 5 微米的颗粒的硅酸盐无机发光材料，其是通过包括煅烧金属化合物的混合物的步骤的方法获得的，其中所述的金属化合物中的一种是 BET 比表面积不低于 10 平方米/克的氧化硅。

制备硅酸盐无机发光材料的方法

技术领域

本发明涉及制备硅酸盐无机发光材料的方法，更确切地说，本发明涉及制备适合于真空紫外激发光发射元件例如等离子体显示板（PDP）和稀有气体灯的硅酸盐无机发光材料的方法。

背景技术

硅酸盐无机发光材料被用于荧光灯、阴极射线管、发光体、真空紫外激发光发射元件等。特别地，对于真空紫外激发光发射元件例如PDP来说，非常希望改善该元件的亮度，并因此要求改善硅酸盐无机发光材料的亮度。

硅酸盐无机发光材料常规上是通过煅烧金属化合物的混合物来制备的，并且氧化硅被用作金属化合物而作为硅源。硅酸盐无机发光材料制备方法的实例之一描述在JP 09-316444A中。根据该方法，用于电子束激发的由成分式 $Y_{1.84}Tb_{0.14}SiO_5$ 表示的硅酸盐无机发光材料是通过混合氧化钇、氧化铽和氧化硅并将该混合物在1580℃下在还原气氛中煅烧4小时而制备的，其中由比表面积计算的所用氧化硅的颗粒直径是0.5微米（转化为比表面积是5.5平方米/克）。然而，一直需要一种具有更高亮度的硅酸盐无机发光材料的制备方法。

发明内容

本发明的目的是提供一种具有高亮度的硅酸盐无机发光材料的制备方法和通过该方法制备的硅酸盐无机发光材料。

本发明人对通过煅烧金属化合物的混合物来制备硅酸盐无机发光材料的方法进行了深入的研究，并注意到作为粉末的硅酸盐原材料的特性。结果，本发明人发现具有较高亮度的硅酸盐无机发光材料可以通过使用BET比表面积不低于10平方米/克的氧化硅来制备，其导致本发明的完成。

换句话说，本发明提供一种制备硅酸盐无机发光材料的方法，其包括煅烧金属化合物的混合物的步骤，其中该金属化合物中的一种是BET比表面积不低于10平方米/克的氧化硅。本发明还提供上述方法，其中金属化合物的混合物是硅化合物和一种或多种选自Ca、Sr、Ba、

Mg、Eu、Mn 和 Zn 的金属的化合物的混合物。本发明还提供一种上述方法，其中硅酸盐无机发光材料包括由通式 $mM^1O \cdot nM^2O \cdot 2SiO_2$ （其中 M^1 是一种或多种选自 Ca、Sr 和 Ba 的元素， M^2 是一种或多种选自 Mg 和 Zn 的元素，m 是 0.5 至 3.5，和 n 是 0.5 至 2.5）表示的化合物和一种或多种选自 Eu 和 Mn 元素作为活化剂。本发明另外提供一种通过上述任一方法获得的硅酸盐无机发光材料，其包括不低于 80 重量%的初始颗粒直径不大于 5 微米的颗粒。

下面更详细地说明本发明。

本发明的制备硅酸盐无机发光材料的方法是一种包括煅烧金属化合物的混合物的步骤的方法，其能够通过煅烧制备硅酸盐无机发光材料，其中金属化合物中的一种是 BET 比表面积不低于 10 平方米/克的氧化硅。当氧化硅的 BET 比表面积低于 10 平方米/克时，不能获得具有高亮度的硅酸盐无机发光材料。BET 比表面积优选不低于 100 平方米/克，更优选不低于 200 平方米/克。

虽然对该 BET 比表面积的上限无特别的限制，并且通常 BET 比表面积优选不高于 400 平方米/克，但是当使用球形氧化硅时，该 BET 比表面积的上限优选是不大于 50 平方米/克，更优选是不大于 30 平方米/克。在本发明中，上述球形氧化硅意味着氧化硅颗粒的最大直径与其最小直径的比值（最大直径/最小直径）优选不大于 1.5，更优选不大于 1.3。当氧化硅颗粒完全是球形时，最大直径与最小直径的比值是 1。氧化硅颗粒的最大直径和最小直径由该无机发光材料的电子显微照片测定。

虽然通过使用 BET 比表面积不低于 10 平方米/克的氧化硅获得具有高亮度的硅酸盐无机发光材料的机理不清楚，但是发射亮度降低的原因被认为是组成无机发光材料的金属元素，特别是活化剂可能不均匀。当使用 BET 比表面积不低于 10 平方米/克的氧化硅颗粒时，其结果是使金属元素在该硅酸盐无机发光材料中的组成分布均匀。

本发明中使用的金属化合物也包括作为活化剂使用的金属元素的化合物。

例如，当制备蓝色无机发光材料 $CaMgSi_2O_6:Eu$ 时，使用通过煅烧能制备 $CaMgSi_2O_6:Eu$ 的 Ca、Ba、Mg 和 Eu 的化合物和 BET 比表面积不低于 10 平方米/克的氧化硅作为原材料，并且也可以进一步加入除氧

化硅外的 Si 化合物。

优选在金属化合物的混合物是一种或多种选自 Ca、Sr、Ba、Mg、Eu、Mn 和 Zn 的金属元素的化合物和硅化合物的混合物时采用本发明的方法。本发明的方法更优选用于制备含由通式 $mM^1O \cdot nM^2O \cdot 2SiO_2$ (其中 M^1 是一种或多种选自 Ca、Sr 和 Ba 的元素, M^2 是一种或多种选自 Mg 和 Zn 的元素, m 是 0.5 至 3.5, 和 n 是 0.5 至 2.5) 表示的化合物和一种或多种作为活化剂的选自 Eu 和 Mn 的元素的硅酸盐无机发光材料。当 m 低于 0.5 或高于 3.5, 或者 n 低于 0.5 或者大于 2.5 时, 不能获得具有高发光的硅酸盐无机发光材料。

在本发明的方法中, 除氧化硅外用于金属化合物的混合物之一的金属化合物包括在高温下分解或转化为氧化物的化合物, 例如构成该硅酸盐无机发光材料的金属元素的氢氧化物、碳酸盐、硝酸盐、卤化物、草酸盐等, 或者所述金属元素的氧化物。这些金属化合物可以通过常规技术获得。

在本发明的方法中, 该金属化合物的混合物是通过采用工业上常规使用的混合方法混合每种金属化合物而获得的。干混合和湿混合法均可以采用。用于干混方法的混合设备可以是例如球磨机、V-混合机、搅拌机等的设备。湿混合可以通过加入水或有机溶剂和使用球磨机或搅拌机来进行。

当进行湿混合时, 将获得的混合物直接干燥或者在通过例如过滤、离心等的方法将固体从液体中分离出之后干燥。干燥温度优选是 20 至 300℃, 更优选是 90 至 200℃。当该混合物直接干燥时, 干燥方法包括蒸发和喷射干燥 (即在造粒的同时进行干燥)。

在本发明的制备方法中, 煅烧金属化合物的混合物的可达的最大温度优选是 1000 至 1400℃。在煅烧期间, 保持温度为 1000 至 1400℃的时间优选是 0.5 至 50 小时。当该金属化合物的混合物包含在高温下分解或转化为氧化物的化合物, 例如金属元素的氢氧化物、碳酸盐、硝酸盐、卤化物、草酸盐时, 可以在煅烧前在 600 至 900℃的温度下对该混合物进行预煅烧。在煅烧步骤中, 例如可以将这些原材料填充在氧化铝舟中, 并在所需气体组成的气氛下和在规定温度下煅烧。此外, 任选地在原材料中加入助熔剂例如氧化硼、氟化铝等以促进煅烧, 因此可以获得具有较高结晶度和较高亮度的硅酸盐无机发光

材料。

例如，当将原材料金属化合物称重、混合并煅烧以获得由组成式 $\text{CaMgSi}_2\text{O}_6:\text{Eu}$ 表示的无机发光材料（其是一种蓝色无机发光材料）时，原材料金属化合物的混合物可以在还原气氛中，在 1000°C 至 1400°C 的温度范围以及 0.5 至 40 小时内煅烧一次或多次。在还原气氛下煅烧的方法包括在氮气和氢气的混合气氛下煅烧的方法或者在稀有气体和氢气的混合气氛下煅烧的方法。这些气氛中可以包括水蒸气。该混合物在空气下在 1000°C 至 1400°C 的温度范围煅烧之后，可以再次在还原气氛下在 1000°C 至 1400°C 的温度范围煅烧。

通过上述方法获得的无机发光材料可以采用球磨机、喷射磨等破碎，或者用水等洗涤。该无机发光材料可以被分类。可以进行再煅烧以改善获得的无机发光材料的结晶度。通过本发明方法获得的硅酸盐无机发光材料的初始颗粒的聚集状态比通过已知方法获得的无机发光材料的弱，因此可以省去例如破碎的后处理。

通过本发明方法获得的硅酸盐无机发光材料包含不低于 80 重量 % 的初始颗粒直径不大于 5 微米的颗粒，并且该初始颗粒直径有时比已知方法获得的硅酸盐无机发光材料的小。因为初始颗粒直径有效地被降低，所以可以有效地将本发明方法制备的无机发光材料涂覆在 PDP 显示单元的微放电空间的整个内部表面上，并且可以制备具有高发射亮度的发射型显示器例如 PDP。此外，大概由于金属元素在该无机发光材料中均匀的组成分布，导致本发明方法获得的硅酸盐无机发光材料具有高的色纯度。

由于本发明方法获得的硅酸盐无机发光材料在真空紫外激发下具有高亮度，所以其优选用于真空紫外激发光发射元件例如 PDP、稀有气体灯等。此外，本发明方法获得的硅酸盐无机发光材料不仅在真空紫外激发下而且在紫外、阴极射线或 X 射线激发下表现出优异的发射性能。

具体实施方式

下面参照实施例详细说明本发明，但本发明不限于该实施例。

实施例 1

使用 BET 比表面积是 210 平方米/克 的氧化硅 (SiO_2)（由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 制造，目录号 192-09071），将原材料碳酸

锶 (SrCO_3 , 由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 制造)、氧化铕 (Eu_2O_3 , 由 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 制造)、碱性碳酸镁 ($(\text{MgCO}_3)_4\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 制造)和上述 SiO_2 混合,使得 CaCO_3 : SrCO_3 : Eu_2O_3 : $(\text{MgCO}_3)_4\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: SiO_2 摩尔比是 0.855:0.095:0.025:0.2:2, 将获得的混合物在含 2 体积 % H_2 的氩气下在 1200°C 下煅烧 2 小时。因此获得由组成式 $\text{Ca}_{0.855}\text{Sr}_{0.095}\text{Eu}_{0.05}\text{MgSi}_2\text{O}_6$ 表示的无机发光材料化合物。获得的无机发光材料的初始颗粒直径不大于 1.5 微米,其是由无机发光材料颗粒的扫描电子显微照片测定的。在 6.7 帕 (5×10^{-2} 托)的真空容器中通过使用 exima 146 纳米灯(由 Ushio Inc. 制造, H0012 型)产生的紫外线照射该无机发光材料,并且在补色之后亮度是 $18\text{cd}/\text{m}^2$ 。肉眼可识别发射的颜色是具有高的色纯度的蓝色。

实施例 2

使用 BET 比表面积是 51 平方米/克的氧化硅 (SiO_2) (由 NIPPON Aerosil Co. Ltd. 制造, 级别号 50), 将原材料碳酸钙 (CaCO_3 , 由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 制造)、碳酸锶 (SrCO_3 , 由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 制造)、氧化铕 (Eu_2O_3 , 由 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 制造)、碱性碳酸镁 ($(\text{MgCO}_3)_4\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 制造)和上述 SiO_2 混合,使得 CaCO_3 : SrCO_3 : Eu_2O_3 : $(\text{MgCO}_3)_4\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: SiO_2 摩尔比是 0.855:0.095:0.025:0.2:2, 将获得的混合物在含 2 体积 % H_2 的氩气下在 1200°C 下煅烧 2 小时。因此获得由组成式 $\text{Ca}_{0.855}\text{Sr}_{0.095}\text{Eu}_{0.05}\text{MgSi}_2\text{O}_6$ 表示的无机发光材料化合物。获得的无机发光材料的初始颗粒直径不大于 2 微米,其是由无机发光材料颗粒的扫描电子显微照片测定的。在 6.7 帕 (5×10^{-2} 托)的真空容器中通过使用 exima 146 纳米灯(由 Ushio Inc. 制造, H0012 型)产生的紫外线照射该无机发光材料,并且在补色之后亮度是 $17\text{cd}/\text{m}^2$ 。肉眼可识别发射的颜色是具有高的色纯度的蓝色。

实施例 3

使用平均颗粒直径是 0.3 微米、BET 比表面积是 15.5 平方米/克和长直径/短直径的比值是 1.0 的球状氧化硅 (SiO_2 , 由 Admatechs Co., Ltd. 制造), 将原材料碳酸钙 (CaCO_3 , 由 Wako Pure Chemical

Industries, Ltd. 制造)、碳酸锶 (SrCO_3 , 由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 制造)、氧化铕 (Eu_2O_3 , 由 Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. 制造)、碱性碳酸镁 ($(\text{MgCO}_3)_4\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 制造) 和上述 SiO_2 混合, 使得 CaCO_3 : SrCO_3 : Eu_2O_3 : $(\text{MgCO}_3)_4\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$: SiO_2 摩尔比是 0.855:0.095:0.025:0.2:2, 并将获得的混合物在含 2 体积% H_2 的氩气下在 1200°C 下煅烧 2 小时。因此获得由组成式 $\text{Ca}_{0.855}\text{Sr}_{0.095}\text{Eu}_{0.05}\text{MgSi}_2\text{O}_6$ 表示的无机发光材料化合物。获得的无机发光材料的初始颗粒直径不大于 5 微米, 其是由无机发光材料颗粒的扫描电子显微照片测定的。在 6.7 帕 (5×10^{-2} 托) 的真空容器中通过使用 exima 146 纳米灯 (由 Ushio Inc. 制造, H0012 型) 产生的紫外线照射该无机发光材料, 并且在补色之后亮度是 $13\text{cd}/\text{m}^2$ 。

对比例 1

以与实施例 1 类似于的方式制备无机发光材料, 但是使用 BET 比表面积是 0.1 平方米/克的氧化硅 (SiO_2) (由 Wako Pure Chemical Industries, Ltd. 制造, 目录号 199-00625)。与实施例 1 类似的方式测定的补色之后的亮度是 $9\text{cd}/\text{m}^2$ 。肉眼可识别发射的颜色呈绿色并偏离纯蓝色。

本发明可以提供具有高亮度的硅酸盐无机发光材料。该硅酸盐无机发光材料在真空紫外激发下具有高的亮度, 并因此是用于真空紫外激发光发射元件例如等离子体显示板 (PDP)、稀有气体灯等的优选无机发光材料。本发明的制备方法在工业上是非常有用的。