



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 102010710 B

(45) 授权公告日 2014. 05. 07

(21) 申请号 201010560849. 6

(22) 申请日 2010. 11. 26

(73) 专利权人 四川新力光源股份有限公司  
地址 611731 四川省成都市高新西区新达路  
2 号

(72) 发明人 赵晓玲 鲁雪光 赵昆 张明

(74) 专利代理机构 北京海虹嘉诚知识产权代理  
有限公司 11129

代理人 张涛

(56) 对比文件

CN 1294607 C, 2007. 01. 10, 说明书第 2 页第  
29 行及第 3 页第 1 行.

CN 101420005 A, 2009. 04. 29, 说明书第 17  
页第 16-18 行.

审查员 张亚平

(51) Int. Cl.

C09K 11/64 (2006. 01)

C09K 11/67 (2006. 01)

C09K 11/66 (2006. 01)

H01J 11/42 (2012. 01)

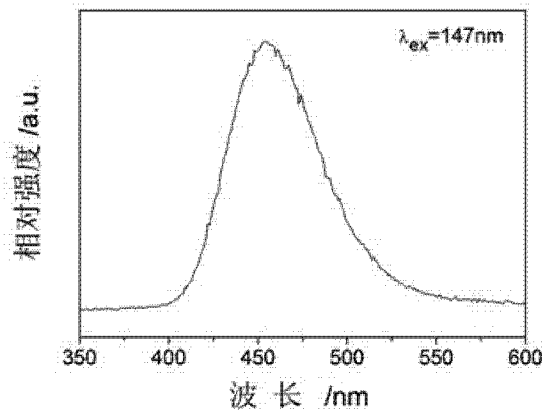
权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种蓝色荧光粉及其制备方法

(57) 摘要

本发明涉及一种蓝色荧光粉及其制备方法, 该荧光粉的化学组成选自以下任意一种:  $\text{Li}_{0.02}\text{Ba}_{0.82}\text{Mg}_{0.98}\text{Al}_{9.98}\text{Si}_{0.02}\text{O}_{17}:\text{Eu}_{0.08}$ 、 $\text{Na}_{0.01}\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.1}\text{Mg}_{0.99}\text{Al}_{9.99}\text{Si}_{0.01}\text{O}_{17}:\text{Eu}_{0.09}$ 、 $\text{Tm}_{0.01}$ 、 $\text{K}_{0.01}\text{Ba}_{0.59}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{Mg}_{0.99}\text{Al}_{9.99}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_{17}:\text{Eu}_{0.1}$ 、 $\text{Ce}_{0.01}$ 、 $\text{Na}_{0.02}\text{Ba}_{0.58}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{Mg}_{0.98}\text{Al}_{9.98}\text{Zr}_{0.02}\text{O}_{17}:\text{Eu}_{0.12}$ 、 $\text{Li}_{0.03}\text{Ba}_{0.78}\text{Ca}_{0.11}\text{Mg}_{0.97}\text{Al}_{9.57}\text{B}_{0.4}\text{Si}_{0.03}\text{O}_{17}:\text{Eu}_{0.09}$ 、 $\text{Tb}_{0.02}$ 、 $\text{Na}_{0.02}\text{Ba}_{0.64}\text{Sr}_{0.14}\text{Ca}_{0.1}\text{Mg}_{0.88}\text{Zn}_{0.1}\text{Al}_{13.98}\text{Sn}_{0.02}\text{O}_{23}:\text{Eu}_{0.09}$ 、 $\text{Yb}_{0.03}$ 、 $\text{Li}_{0.01}\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.12}\text{Mg}_{0.99}\text{Al}_{13.99}\text{Ge}_{0.01}\text{O}_{23}:\text{Eu}_{0.07}$ 、 $\text{Gd}_{0.01}$ 、 $\text{Na}_{0.005}\text{Ba}_{0.73}\text{Ca}_{0.16}\text{Mg}_{0.995}\text{Al}_{13.395}\text{Ga}_{0.6}\text{Hf}_{0.005}\text{O}_{23}:\text{Eu}_{0.11}$ 、 $\text{K}_{0.01}\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mg}_{0.95}\text{Zn}_{0.04}\text{Al}_{13.99}\text{Si}_{0.01}\text{O}_{23}:\text{Eu}_{0.09}$ 、 $\text{Tm}_{0.01}$ 。在  $1200^{\circ}\text{C} \sim 1550^{\circ}\text{C}$ 、并在弱还原气氛下焙烧  $2 \sim 8$  小时合成。该荧光粉可被  $147\text{nm} \sim 365\text{nm}$  范围的真空紫外或紫外光的激发, 发射波长为  $440\text{nm} \sim 470\text{nm}$  范围的蓝色荧光, 可作为等离子显示器用蓝色荧光粉。



CN 102010710 B

1. 一种蓝色荧光粉,其特征在于该化合物的化学组成选自以下任意一种:

$\text{Li}_{0.02}\text{Ba}_{0.82}\text{Mg}_{0.98}\text{Al}_{9.98}\text{Si}_{0.02}\text{O}_{17}:\text{Eu}_{0.08}, \text{Na}_{0.01}\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.1}\text{Mg}_{0.99}\text{Al}_{9.99}\text{Si}_{0.01}\text{O}_{17}:\text{Eu}_{0.09}, \text{Tm}_{0.01}$ 、  
 $\text{K}_{0.01}\text{Ba}_{0.59}\text{Sr}_{0.2}\text{Ca}_{0.1}\text{Mg}_{0.99}\text{Al}_{9.99}\text{Ti}_{0.01}\text{O}_{17}:\text{Eu}_{0.1}, \text{Ce}_{0.01}, \text{Na}_{0.02}\text{Ba}_{0.58}\text{Sr}_{0.2}\text{Mn}_{0.1}\text{Mg}_{0.98}\text{Al}_{9.98}\text{Zr}_{0.02}\text{O}_{17}:\text{Eu}_{0.12}$ 、  
 $\text{Li}_{0.03}\text{Ba}_{0.78}\text{Ca}_{0.11}\text{Mg}_{0.97}\text{Al}_{9.57}\text{B}_{0.4}\text{Si}_{0.03}\text{O}_{17}:\text{Eu}_{0.09}, \text{Tb}_{0.02}$ 、  
 $\text{Na}_{0.02}\text{Ba}_{0.64}\text{Sr}_{0.14}\text{Ca}_{0.1}\text{Mg}_{0.88}\text{Zn}_{0.1}\text{Al}_{13.98}\text{Sn}_{0.02}\text{O}_{23}:\text{Eu}_{0.09}, \text{Yb}_{0.03}, \text{Li}_{0.01}\text{Ba}_{0.8}\text{Sr}_{0.12}\text{Mg}_{0.99}\text{Al}_{13.99}\text{Ge}_{0.01}\text{O}_{23}:\text{Eu}_{0.07}, \text{Gd}_{0.01}$ 、  
 $\text{Na}_{0.005}\text{Ba}_{0.73}\text{Ca}_{0.16}\text{Mg}_{0.995}\text{Al}_{13.395}\text{Ga}_{0.6}\text{Hf}_{0.005}\text{O}_{23}:\text{Eu}_{0.11}, \text{K}_{0.01}\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.3}\text{Mg}_{0.95}\text{Zn}_{0.04}\text{Al}_{13.99}\text{Si}_{0.01}\text{O}_{23}:\text{Eu}_{0.09}, \text{Tm}_{0.01}$ 。

2. 根据权利要求1所述的蓝色荧光粉,可在147nm~365nm范围的真空紫外或紫外光的激发下发出波长为440nm~470nm范围的蓝色荧光。

3. 一种制备权利要求1所述的蓝色荧光粉的方法,其特征在于由以下步骤完成:

1) 按权利要求1所述的化学组成称量化学计量比的原料:原料选自Li, Na, K的碳酸盐, Ca, Sr, Ba, Mn的碳酸盐, Mg, Zn的氧化物, B, Al, Ga的氧化物, Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Hf的氧化物, Eu, Ce, Gd, Tb, Tm, Yb的氧化物;

2) 将上述原料和助熔剂充分混合均匀,然后在1200℃~1550℃、并在弱还原气氛下焙烧2~8小时;

3) 将步骤2)得到的产物经球磨、分筛、洗涤、分级、烘干处理后即获得该荧光粉。

4. 根据权利要求3的制备蓝色荧光粉的方法,所述步骤2)中的助熔剂为 $\text{MgF}_2$ 、 $\text{BaF}_2$ 、 $\text{NH}_4\text{Cl}$ 和 $\text{NH}_4\text{F}$ 的任意一种。

5. 根据权利要求3的制备蓝色荧光粉的方法,所述步骤2)中的弱还原气氛为炭块燃烧产生的一氧化碳、氨气或甲烷中的任意一种。

6. 一种权利要求1所述的蓝色荧光粉的用途,该荧光粉作为等离子平板显示器用的蓝色荧光粉。

## 一种蓝色荧光粉及其制备方法

### 技术领域：

[0001] 本发明属于稀土发光材料领域，具体涉及一种蓝色荧光粉及其制备方法，该荧光粉可作为等离子平板显示器(PDP)用三基色荧光粉中的蓝色组分。

### 背景技术：

[0002] 等离子平板显示器(PDP)具有屏幕大、视角宽、清新度高、图形逼真、刷新速度快等优点，受到人们的广泛关注。近年来 3D 显示技术的兴起，彩色 PDP 由于优异的 3D 显示性能而迅速发展。目前 PDP 采用的三基色荧光粉主要沿用灯用荧光粉。在荧光灯中，激发光来自汞蒸气的 254nm 发射，而在 PDP 中，则以惰性气体氙的 147nm 为激发波长。当激发光从 254nm 移动至 147nm 时必然对发光效率产生影响。随着人们对 PDP 显示性能的要求越来越高，从而对 PDP 荧光粉提出了更高的要求。

[0003] 目前，PDP 用三基色荧光粉主要有： $(Y, Gd)BO_3:Eu^{3+}$ ， $YBO_3:Eu^{3+}$ ， $Y(P, V)O_4:Eu^{3+}$  等红粉； $Zn_2SiO_4:Mn^{2+}$  和  $YBO_3:Tb^{3+}$  等绿粉和  $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$ ， $BaMgAl_{14}O_{23}:Eu^{2+}$ ， $Y_2SiO_5:Ce^{3+}$  和  $LaPO_4:Tm^{3+}$  等蓝粉。其中，红粉和绿粉相对成熟，而目前应用较多的蓝色荧光粉是  $BaMgAl_{10}O_{17}:Eu^{2+}$  (BAM:Eu<sup>2+</sup>)，其发光效率高，生产成本低，但是存在着热劣化、亮度衰减和色坐标漂移等缺陷。这是因为 PDP 屏在制作过程中，需要将荧光粉与有机载体混合调成荧光粉浆料，然后涂布在 PDP 后面板上，为了清除其中的有机载体，需要在 500℃ 左右下进行烤屏工艺，这便使 BAM:Eu<sup>2+</sup> 中的作为发光中心的 Eu<sup>2+</sup> 氧化成 Eu<sup>3+</sup>，从而使发光亮度衰减很大。

[0004] 为了改善 BAM:Eu<sup>2+</sup> 的抗热劣化性能，人们提出了多种改善方法。美国专利 US7486010(B2) 采用部分 Sr 离子取代 BAM:Eu<sup>2+</sup> 的 Ba 离子提高了 BAM:Eu<sup>2+</sup> 的稳定性。Hua Yang 等人采用在 BAM:Eu<sup>2+</sup> 表面包覆一层 MgF<sub>2</sub> 来改善其光衰性能 (Materials Letters, Volume 58, Issue 19, 2004, Pages 2374-2376)，但是这种方法会降低 BAM:Eu<sup>2+</sup> 的初始亮度，并会使制备工艺复杂和增加生产成本。中国专利 CN1210370C 公开了一种 BAM:Eu<sup>2+</sup> 体系蓝粉，采用的方法是用痕量的 Sr，Ca 取代 Ba，痕量的 Zn 部分取代部分 Mg，和除 Al 外的 B 族元素取代部分 Al 元素。

### 发明内容：

[0005] 本发明针对 BAM:Eu<sup>2+</sup> 体系蓝色荧光粉存在的抗热劣化性能差等缺点，提供一种解决方法。具体方法是采用 Si 等四价元素部分取代 Al 元素、Li 等一价元素部分取代 Mg、以及 Ca，Sr，Zn 等部分取代 Ba 和 Mg，增加 BAM 基质中尖晶石胞块中正电荷，减少空位缺陷的扩散和迁移，因此能提高其抗热劣化性能。此外，本发明还提供了一种制备该荧光粉的合成方法。

[0006] 一种蓝色荧光粉，其化合物的化学组成选自以下任意一种： $Li_{0.02}Ba_{0.82}Mg_{0.98}Al_{9.98}Si_{i.02}O_{17}:Eu_{0.08}$ 、 $Na_{0.01}Ba_{0.8}Sr_{0.1}Mg_{0.99}Al_{9.99}Si_{0.01}O_{17}:Eu_{0.09}$ 、 $Tm_{0.01}, K_{0.01}Ba_{0.59}Sr_{0.2}Ca_{0.1}Mg_{0.99}Al_{9.99}Ti_{0.01}O_{17}:Eu_{0.1}$ 、 $Ce_{0.01}, Na_{0.02}Ba_{0.58}Sr_{0.2}Mn_{0.1}Mg_{0.98}Al_{9.98}Zr_{0.02}O_{17}:Eu_{0.12}$ 、 $Li_{0.03}Ba_{0.78}Ca_{0.11}Mg_{0.97}Al_{9.57}B_{0.4}Si_{i.03}O_{17}:Eu_{0.09}$ 、 $Tb_{0.02}, Na_{0.02}Ba_{0.64}Sr_{0.14}Ca_{0.1}Mg_{0.88}Zn_{0.1}Al_{13.98}Sn_{0.02}O_{23}:Eu_{0.09}$ 、 $Yb_{0.03}, Li_{0.01}Ba_{0.8}Sr_{0.1}$

$_{2}Mg_{0.99}Al_{13.99}Ge_{0.01}O_{23}:Eu_{0.07}, Gd_{0.01}, Na_{0.005}Ba_{0.73}Ca_{0.16}Mg_{0.995}Al_{13.395}Ga_{0.6}Hf_{0.005}O_{23}:Eu_{0.11}, K_{0.01}Ba_{0.6}Sr_{0.3}Mg_{0.95}Zn_{0.04}Al_{13.99}Si_{0.01}O_{23}:Eu_{0.09}, Tm_{0.01}$ 。

[0007] 该蓝色荧光粉的制备包含以下步骤：

[0008] 1) 按上述化学组成称量化学计量比的原料：原料选自 Li, Na, K 的碳酸盐, Ca, Sr, Ba, Mn 的碳酸盐, Mg, Zn 的氧化物, B, Al, Ga 的氧化物, Si, Ge, Sn, Ti, Zr, Hf 的氧化物, Eu, Ce, Gd, Tb, Tm, Yb 的氧化物；

[0009] 2) 将上述原料和助熔剂充分混合均匀, 然后在  $1200^{\circ}C \sim 1550^{\circ}C$ 、并在弱还原气氛下焙烧 2 ~ 8 小时；

[0010] 3) 将步骤 2) 得到的产物经球磨、分筛、洗涤、分级、烘干处理后即获得该荧光粉。

[0011] 其中, 步骤 2) 中的助熔剂为  $MgF_2$ 、 $BaF_2$ 、 $NH_4Cl$  和  $NH_4F$  的任意一种；弱还原气氛为炭块燃烧产生的一氧化碳、氨气或甲烷中的任意一种。

[0012] 本发明还提供一种该蓝色荧光粉的用途, 该荧光粉作为等离子平板显示器用的蓝色荧光粉。

#### 附图说明：

[0013] 图 1 为本专利实施实例 1 的激发光谱。

[0014] 图 2 为本专利实施实例 1 的发射光谱。

#### 具体实施方式：

[0015] 以下通过实施例形式的具体实施方式, 对本发明的上述内容再作进一步的详细说明。但不应将此理解为本发明上述主题的范围仅限于以下的实例, 凡基于本发明上述内容所实现的技术均属于本发明的范围。

[0016] 实施实例 1：

[0017] 分别称量分析纯的  $BaCO_3 0.82mol$ ,  $Li_2CO_3 0.01mol$ ,  $MgO 0.98mol$ ,  $Al_2O_3 4.99mol$ ,  $SiO_2 0.02mol$ ,  $BaF_2 0.1mol$  和 4N 的  $Eu_2O_3 0.04mol$  作为原料, 将原料充分混合均匀, 再将混合均匀的配料置于坩锅中, 加上盖子, 放入高温炉中在  $1400^{\circ}C$  通入  $95\%N_2-5\%H_2$  还原气氛下焙烧 3 小时。然后将焙烧的产物经球磨、分筛、洗涤、分级、烘干处理后即得到化学组成为  $Li_{0.02}Ba_{0.82}Mg_{0.98}Al_{9.98}Si_{0.02}O_{17}:Eu_{0.08}$  的样品, 其激发光谱和发射光谱分别如图 1 和图 2 所示。

[0018] 比较实施实例 1

[0019] 为了考察本发明的技术方案对  $BAM:Eu^{2+}$  抗热劣化的改进作用, 我们按照实施实例 1 的制备方法, 称量  $BaCO_3 0.82mol$ ,  $MgO 1mol$ ,  $Al_2O_3 5mol$ ,  $BaF_2 0.1mol$  和 4N 的  $Eu_2O_3 0.04mol$  作为原料合成了化学组成为  $Ba_{0.92}MgAl_{10}O_{17}:Eu_{0.08}$  荧光粉样品。然后将所有实施实例 1 ~ 9 和比较实施实例 1 的样品进行模拟 PDP 烤屏实验, 模拟烤屏实验的操作步骤如下：

[0020] 1) 将各样品与有机浆料按 7 : 3 的质量比混合均匀, 然后涂布在玻璃基板上；

[0021] 2) 将涂布有荧光粉浆料的玻璃基板放入烘箱中在  $170^{\circ}C$  下干燥 30 分钟；

[0022] 3) 将干燥后的玻璃基板取出, 放入高温炉中在  $480^{\circ}C$  下保温 20 分钟, 然后冷却至室温；

[0023] 4) 将玻璃基板上的荧光粉收集起来。

[0024] 测试模拟烤屏实验前后在  $172nm$  氙灯激发下各实施实例样品的相对亮度, 对比经

过烤屏实验后实施实例 1 ~ 9 和比较实施实例 1 样品的因热劣化导致相对亮度的衰减程度, 详见表一。表一中各实施实例样品的相对亮度均以比较实施实例 1 模拟烤屏实验前的亮度为参考值 100。从表一中模拟烤屏实验前后样品的相对亮度的变化可以看出, 比较实施实例 1 相对亮度的衰减最大, 衰减率达到 19%, 而实施实例 1 ~ 9 的相对亮度衰减率低于 6%, 因此本发明提高了 BAM:Eu<sup>2+</sup> 的抗热劣化性能。

[0025] 实施实例 2 :

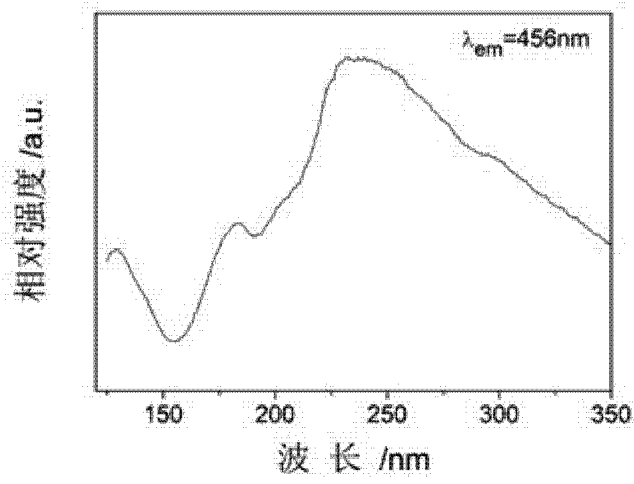
[0026] 分别称量分析纯的 BaCO<sub>3</sub>0.8mol, SrCO<sub>3</sub>0.1mol, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>0.005mol, MgO0.89mol, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>4.995mol, SiO<sub>2</sub>0.01mol, MgF<sub>2</sub>0.1mol 和 4N 的 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>0.045mol, Tm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>0.005mol 作为原料, 制备方法与实施实例 1 相同, 得到组成为 Na<sub>0.01</sub>Ba<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.1</sub>Mg<sub>0.99</sub>Al<sub>9.99</sub>Si<sub>0.01</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sub>0.09</sub>, Tm<sub>0.01</sub> 的样品。

[0027] 实施实例 3 :

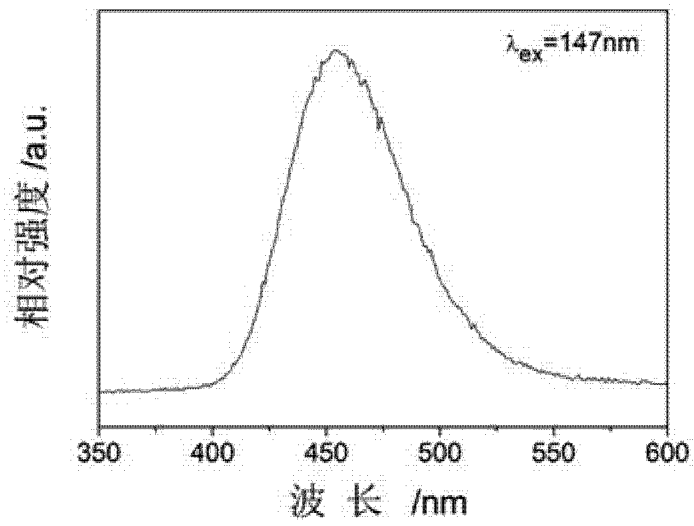
[0028] 分别称量分析纯的 BaCO<sub>3</sub>0.59mol, CaCO<sub>3</sub>0.1mol, SrCO<sub>3</sub>0.2mol, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>0.005mol, MgO0.99mol, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>4.995mol, TiO<sub>2</sub>0.01mol, NH<sub>4</sub>Cl0.14mol 和 4N 的 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>0.05mol, CeO<sub>2</sub>0.01mol 作为原料, 制备方法与实施实例 1 相同, 得到组成为 K<sub>0.01</sub>Ba<sub>0.59</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ca<sub>0.1</sub>Mg<sub>0.99</sub>Al<sub>9.99</sub>Ti<sub>0.01</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sub>0.1</sub>, Ce<sub>0.01</sub> 的样品。

[0029] 实施实例 4 :

[0030] 分别称量分析纯的 BaCO<sub>3</sub>0.48mol, SrCO<sub>3</sub>0.2mol, MnCO<sub>3</sub>0.1mol, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>0.01mol, MgO0.98mol, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>4.995mol, ZrO<sub>2</sub>0.02mol, BaF<sub>2</sub>0.1mol, NH<sub>4</sub>F0.14mol 和 4N 的 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>0.06mol 作为原料, 制备方法与实施实例 1 相同, 得到组成为 Na<sub>0.02</sub>Ba<sub>0.58</sub>Sr<sub>0.2</sub>Mn<sub>0.1</sub>Mg<sub>0.98</sub>Al<sub>9.98</sub>Zr<sub>0.02</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sub>0.12</sub> 的样品。



1



2