



## [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510016507.7

[43] 公开日 2006 年 7 月 12 日

[11] 公开号 CN 1800303A

[22] 申请日 2005.1.5

[21] 申请号 200510016507.7

[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 130031 吉林省长春市东南湖大路 16 号

[72] 发明人 张 霞 刘慎薪

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司  
代理人 李恩庆

权利要求书 2 页 说明书 4 页 附图 1 页

## [54] 发明名称

一种近紫外荧光粉的制备方法

## [57] 摘要

本发明属于发光材料技术领域，是一种近紫外荧光粉的制备方法。本发明的反应物为  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和  $\text{HCl}$ ，将  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  溶于盐酸， $\text{CaCl}_2$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  分别溶于去离子水。适量的  $\text{EuCl}_3$  水溶液与  $\text{CaCl}_2$  水溶液混合均匀，再与适量的  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  水溶液混合，得到 Ca 和 Eu 均匀混合的硫酸盐共沉淀物。在温度  $100 \sim 130^\circ\text{C}$  下，将共沉淀物烘干、冷却后、粉碎研磨。然后在还原气氛下，温度为  $550^\circ\text{C} \sim 750^\circ\text{C}$  灼烧  $1 \sim 2$  小时，冷却、粉碎分散后得到近紫外荧光粉。本发明由于  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的参与，使荧光粉结晶更加完整、 $\text{Eu}$  离子还原更彻底、分布更均匀，加强了  $\text{Eu}^{2+}$  的发射，减少了  $\text{Eu}^{3+}$  的存在，得到的荧光粉能有效地发出窄带近紫外光，更好地满足了光致发光液晶显示背照明光源的要求。用本发明制备的近紫外荧光粉相对发射强度有很大提高。

1、一种近紫外荧光粉的制备方法，其特征是反应物为  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和  $\text{HCl}$ ；将  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  溶于  $\text{HCl}$ ，得到  $\text{EuCl}_3$  水溶液， $\text{CaCl}_2$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  分别溶于去离子水，配制成相应的水溶液；适量的  $\text{EuCl}_3$  水溶液与  $\text{CaCl}_2$  水溶液混合均匀，再与适量的  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  水溶液混合，得到  $\text{Ca}$  和  $\text{Eu}$  均匀混合的硫酸盐共沉淀物；将此共沉淀物烘干，待冷却后，再将其粉碎研磨；然后在还原气氛下，灼烧 1~2 小时，冷却、粉碎分散后得到结构式为  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{SO}_4$  近紫外荧光粉。

2、根据权利要求 1 所述的近紫外荧光粉的制备方法，其特征是将含有  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的  $\text{Ca}$  和  $\text{Eu}$  均匀混合的硫酸盐共沉淀物，在温度 100~130°C 下烘干，冷却后研磨成细的颗粒；在温度为 550°C~750°C，灼烧 1~2 小时。

3、根据权利要求 2 所述的近紫外荧光粉的制备方法，其特征是按照结构式  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{SO}_4$  中各物质的摩尔比称取  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaCl}_2$  和  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ ，式中  $x$  的值为 0.005~0.03； $\text{CaCl}_2$  水溶液和  $\text{EuCl}_3$  水溶液混合均匀后，与  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  水溶液混合时，进行搅拌。

4、根据权利要求 3 所述的近紫外荧光粉的制备方法，其特征是稀盐酸用市售优级纯浓盐酸与去离子水配制而成，浓盐酸与去离子水的比例为 (1~1.5):1。

5、根据权利要求 4 所述的近紫外荧光粉的制备方法，其特征是稀盐酸用量根据化学当量计算，并允许适当过量。

6、根据权利要求 5 所述的近紫外荧光粉的制备方法，其特征是混合盐沉淀含有适量的  $\text{NH}_4\text{Cl}$  作为还原剂和助熔剂，混合盐沉淀不过滤洗涤，而直接干燥，干燥后亦不要预烧。

7、根据权利要求 2 所述的近紫外荧光粉的制备方法，其特征是共沉淀时

要边混合边搅拌，硫酸盐共沉淀物放在干燥箱内烘干，冷却后研磨 0.5~2 小时，研磨均匀的混合盐装入坩埚中灼烧。

8、根据权利要求 7 所述的近紫外荧光粉的制备方法，其特征是称取 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.088 克、无水 CaCl<sub>2</sub> 5.49 克和 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 6.61 克；在 EuCl<sub>3</sub>水溶液与 CaCl<sub>2</sub> 水溶液及与 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 水溶液混合时，边加入边搅拌；将沉淀物放入干燥箱内烘干，冷却后取出放在玛瑙研钵中研磨 1 小时；装入坩埚中，加盖，置于高温炉中，在 700°C，灼烧 1 小时。

9、根据权利要求 3 所述的近紫外荧光粉的制备方法，其特征是按照结构式 (Ca<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>)SO<sub>4</sub> 中各物质的摩尔比称取 Eu<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、CaCl<sub>2</sub> 和 (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 时，x 的较好值为 0.009~0.02。

10、根据权利要求 2 所述的近紫外荧光粉的制备方法，其特征是混合盐沉淀仅经过一次灼烧，灼烧最佳温度为 650°C~720°C。

## 一种近紫外荧光粉的制备方法

### 技术领域

本发明属于发光材料技术领域，涉及一类近紫外发射的荧光粉，具体地说是一种结构式为 $(Ca_{1-x}Eu_x)SO_4$ 的近紫外荧光粉的制备方法。

### 背景技术

本发明涉及的近紫外荧光粉主要用于正在研制开发中的光致发光液晶显示(Photoluminescent Liquid Crystal Display-PLLCD)器件的背照明光源中。光致发光液晶显示是一种全新的显示模式，有时亦称作液晶调制的光致发光显示(Liquid Modulated Photoluminescent Display)或荧光粉液晶显示(Phosphor-Liquid Crystal Display)。该近紫外荧光粉的发光中心为 $Eu^{2+}$ 离子，所用的激发光为低压汞蒸汽放电发出的以254nm为主的紫外光。

目前 $(Ca_{1-x}Eu_x)SO_4$ 的制备方法主要是利用可溶性钙盐与硫酸反应制得 $CaSO_4$ ，再与 $Eu_2O_3$ 和 $(NH_4)_2SO_4$ 混合后进行高温固相反应。这样得到的荧光粉由于激活剂浓度分布不均匀，从而影响了这种荧光粉的发光效率，并有可能使一部分 $Eu$ 以 $Eu^{3+}$ 的形式存在，降低了这种荧光粉作为光致发光液晶显示器件背照明光源用荧光粉的性能质量。

### 发明内容

本发明的目的是提供一种近紫外荧光粉的制备方法。

对用于光致发光液晶显示器件背照明光源的荧光粉的要求是，能被低压汞蒸气放电有效激发，产生非常靠近可见区的近紫外光，以保证液晶对它有较高的透过率，且不破坏液晶的结构；但又尽量不进入可见区，以免影响彩色重现的质量。

根据上述要求，本发明使用如图1所示的工艺流程。

本发明的反应物为  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaCl}_2$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和  $\text{HCl}$ ，将  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  溶于  $\text{HCl}$ ，得到  $\text{EuCl}_3$  水溶液；将  $\text{CaCl}_2$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  分别溶于去离子水，配制成相应的水溶液。适量的  $\text{EuCl}_3$  水溶液与  $\text{CaCl}_2$  水溶液混合均匀，再与适量的  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  水溶液反应，得到  $\text{Ca}$  和  $\text{Eu}$  均匀混合的硫酸盐共沉淀物。将此共沉淀物，在温度  $100\sim 130^\circ\text{C}$  下烘干，待冷却后，将其粉碎研磨。然后在还原气氛下，温度为  $550^\circ\text{C}\sim 750^\circ\text{C}$  灼烧  $1\sim 2$  小时，冷却、粉碎分散后得到近紫外荧光粉。

为便于理解，详述本发明的具体工艺过程。

### 1、共沉淀法制备混合盐

本发明是通过溶液间的反应来制备  $\text{Eu}$  分布均匀的混合硫酸盐沉淀。

将  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  溶于盐酸中，得到  $\text{EuCl}_3$  水溶液；将  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  和  $\text{CaCl}_2$  分别溶于去离子水中，得到  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  水溶液和  $\text{CaCl}_2$  水溶液。按照化学配比和激活剂浓度要求，将适量的  $\text{EuCl}_3$  水溶液与  $\text{CaCl}_2$  水溶液混合均匀，再与适量的  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  水溶液混合，边混合边搅拌，得到  $\text{Ca}$ 、 $\text{Eu}$  均匀混合的硫酸盐共沉淀物。

### 2、在还原气氛下灼烧共沉淀物，制备本发明的荧光粉

将共沉淀物烘干研磨，再在还原气氛下灼烧，粉碎后即得到本发明的近紫外荧光粉，其结构式为  $(\text{Ca}_{1-x}\text{Eu}_x)\text{SO}_4$ 。

$\text{Eu}$  离子在发光材料  $\text{CaSO}_4:\text{Eu}$  中，可以呈现正二价或正三价，本发明提出的制备方法由于  $\text{NH}_4\text{Cl}$  的参与，使发光材料结晶更加完美、 $\text{Eu}$  离子还原得更加彻底、分布更加均匀，加强了  $\text{Eu}^{2+}$  的发射，减少了  $\text{Eu}^{3+}$  的存在，得到的荧光粉能有效地发出窄带近紫外光（峰值  $386\text{nm}$ , 半高宽  $16\text{nm}$ ），更好地满足了光致发光液晶显示背照明光源的要求。相对发射强度若以现有技术为 100，本发明达到 130 以上，因此用本发明制备的近紫外荧光粉相对发射强度有很大提高。

### 附图说明

图 1 为本发明工艺流程图。

## 具体实施方式

按照图1所示的工艺流程，通过具体实施方式和实施例，进一步说明本发明。

结构式为 $(Ca_{1-x}Eu_x)SO_4$ 的荧光粉的制备包括以下步骤：

(1) 结构式为 $(Ca_{1-x}Eu_x)SO_4$ 的荧光粉，式中x的值为0.005~0.03。严格按照结构式中各物质的摩尔比称取 $Eu_2O_3$ 、 $CaCl_2$ 和 $(NH_4)_2SO_4$ 。将 $Eu_2O_3$ 溶于适量的稀盐酸中得到透明的 $EuCl_3$ 溶液，将 $CaCl_2$ 和 $(NH_4)_2SO_4$ 分别溶于去离子水中，得到透明的 $CaCl_2$ 水溶液和 $(NH_4)_2SO_4$ 水溶液。将 $CaCl_2$ 水溶液和 $EuCl_3$ 水溶液混合均匀，再与 $(NH_4)_2SO_4$ 水溶液混合搅拌，即得到Ca、Eu元素均匀分布的硫酸盐共沉淀物，待干。

(2) 将含有一定量 $NH_4Cl$ 的Ca、Eu硫酸盐共沉淀物放在干燥箱内，在100~130°C条件下烘干，然后研磨0.5~2小时，减小混合盐颗粒的粒径，增大颗粒间的接触面积，增大各组分的分布均匀性，待烧。

(3) 研磨均匀的混合盐装入坩埚中，加盖，放入高温炉，在550~750°C、还原气氛下灼烧1~2小时，冷却后粉碎，即得到结构式为 $(Ca_{1-x}Eu_x)SO_4$ 的荧光粉。

上述结构式的荧光粉的制备步骤(1)中，稀盐酸用量应根据化学当量计算，并允许适当过量。所用的稀盐酸是用市售优级纯浓盐酸与去离子水配制而成，浓盐酸与去离子水的比例为(1~1.5):1。共沉淀时要边混合边搅拌。

上述结构式的荧光粉的制备步骤(2)中，为保证混合盐沉淀含有适量的 $NH_4Cl$ 作为还原剂和助熔剂，混合盐沉淀不需过滤洗涤，而直接干燥，干燥后亦不需要预烧。

## 实施例

称取 $Eu_2O_3$ 0.088克、无水 $CaCl_2$ 5.49克和 $(NH_4)_2SO_4$ 6.61克，将 $Eu_2O_3$ 用适量的稀盐酸溶解配成 $EuCl_3$ 水溶液，将称好的 $CaCl_2$ 和 $(NH_4)_2SO_4$ 分别溶于去

离子水中，得到其透明的水溶液。然后把  $\text{EuCl}_3$  水溶液和  $\text{CaCl}_2$  水溶液均匀混合，最后把  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  水溶液加入到  $\text{EuCl}_3$  和  $\text{CaCl}_2$  的混合水溶液中，边加入边搅拌，生成 Eu 和 Ca 的混合硫酸盐沉淀，将沉淀物放入干燥箱内在  $100^\circ\text{C} \sim 130^\circ\text{C}$  下烘干，冷却后，取出放在玛瑙研钵中研磨 1 小时，装入坩埚中，加盖，置于高温炉中，在  $700^\circ\text{C}$ ，还原气氛保护下，灼烧 1 小时。随炉冷却，取出粉碎后，即得到结构式为  $(\text{Ca}_{0.99}\text{Eu}_{0.01})\text{SO}_4$  的荧光粉。

实施例中所用试剂均市售可得，其中  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  的纯度为 4N， $\text{HCl}$  为优级纯，无水  $\text{CaCl}_2$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  为优级纯或分析纯。

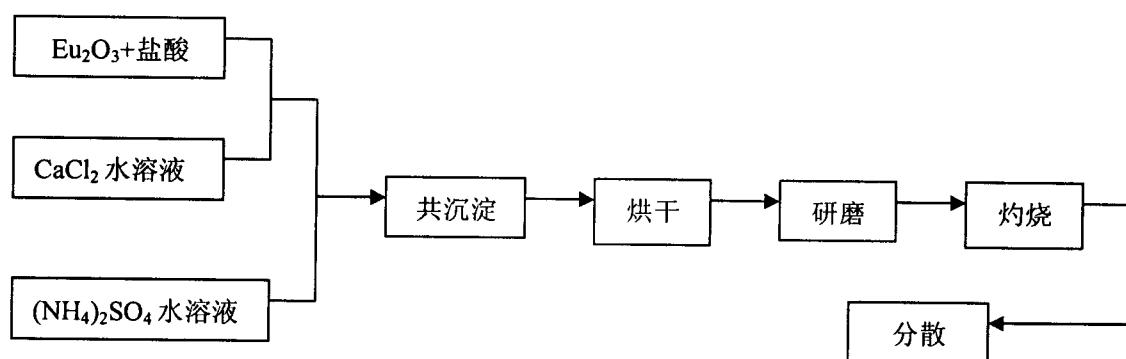


图 1