

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl<sup>7</sup>  
C09K 9/00



# [12] 发明专利说明书

[21] ZL 专利号 97101362.4

[45] 授权公告日 2004 年 2 月 11 日

[11] 授权公告号 CN 1137956C

[22] 申请日 1997.2.5 [21] 申请号 97101362.4

[71] 专利权人 中国科学院长春物理研究所  
地址 130021 吉林省长春市延安大路 1 号

[72] 发明人 王晓君 刘行仁

审查员 刘俊香

[74] 专利代理机构 长春科宇专利代理有限责任公司  
代理人 周长兴

权利要求书 1 页 说明书 4 页

[54] 发明名称 蓝色荧光粉制造方法

[57] 摘要

本发明是有关二价铈激活的铝酸钡蓝色荧光粉的制造方法，采用高温固相反应一步合成法，包括基质、激活剂和添加剂等原料选择、混料、低温预热、烧成及后处理等，工艺制造用于彩色等离子体平板显示(PDP)的高性能蓝色荧光粉，方法简单，无污染，成本低。

I S S N 1 0 0 8 - 4 2 7 4

1、一种蓝色荧光粉制造方法，其化学表达式如下： $\text{BaMgAl}_{14}\text{O}_{23} : \text{Eu}$ ，其特征在于，其包括混料、预热、烧成和后处理几个步骤，其原料包括基质材料、激活剂和添加剂；按基质材料组成的化学计量比分别称取含 Mg、Ba、Al 的氧化物或其相应的盐类，加入激活剂氧化铈，摩尔浓度在 0.05~0.25 范围，添加剂可以是下列材料中的至少一种：氧化硼、硼酸、Mg、Ba、Al 的氧化物和氟化物，其加入量为荧光粉重量的 0.1~10%；将基质材料、激活剂、添加剂混合球磨均匀；混合球磨均匀的物料放在刚玉坩锅中，在 200℃~300℃ 中预热 2~3 小时；然后将预热的物料坩锅放入 1300℃~1450℃ 烧成炉中，在空气中由碳燃烧产生的弱还原气氛中灼烧 1—3 小时，也可以在含 1—5% $\text{H}_2$ （体积比）+99~95% $\text{N}_2$ （体积比）混合气体中灼烧 1—3 小时；然后直接从高温中取出坩锅，冷却至室温，也可以不取出坩锅随炉迅速降温至 800℃ 左右时将坩锅取出，冷却至室温；在后处理中先用  $\phi 2\sim 5\text{mm}$  玻璃球或塑料球，放入水，球磨 2 小时以解散粉料，粉料：水：球=1：1：1（重量比），用稀硝酸浸泡 2 小时，用去离子水洗涤至中性。

## 蓝色荧光粉制造方法

本发明属于一种用于彩色等离子体平板显示器（PDP）荧光粉的制造方法。

彩色 PDP 是在充有 He+Xe 或 He+Ar 等混合惰性气的气体放电板中涂敷红、绿、蓝三基色荧光粉，利用气体放电时产生的真空紫外光激发荧光粉，达到显示显像目的。因此，作为 PDP 关键材料之一的荧光粉直接影响着显示器的性能。

本发明为此目的提供了一种制造高性能的  $\text{BaMgAl}_{14}\text{O}_{23} : \text{Eu}$  蓝色荧光粉的方法。

本发明的荧光粉为二价铕激活的铝酸钡，具有  $\beta\text{-Al}_2\text{O}_3$  晶体结构，其化学表达式如下： $\text{BaMgAl}_{14}\text{O}_{23} : \text{Eu}$

本发明的蓝色荧光粉  $\text{BaMgAl}_{14}\text{O}_{23} : \text{Eu}$ ，二价铕是激活剂。在本发明中激活剂可以是氧化铕，氧化铕的浓度在 0.05~0.25 摩尔范围。添加剂可以是下列材料中的至少一种；氧化硼、硼酸，Mg、Ba、Al 的氧化物和氟化物，加入量为荧光粉重量的 0.1~10%。其中， $\text{Eu}^{2+}$  可以部分取代  $\text{Ba}^{2+}$ 。

按  $\text{BaMgAl}_{14}\text{O}_{23} : \text{Eu}$  组成的化学计量比备料。分别称取含 Mg、Ba、Al 的氧化物，也可以是相应的盐类及  $\text{Eu}_2\text{O}_3$  原料，加入少量的硼酸（氧化硼）和金属氟化物添加剂。含有 Mg、Ba、Al 的氧化物或相应的盐类为基质材料， $\text{Eu}_2\text{O}_3$  为激活剂。

将基质材料、激活剂、添加剂装入球磨罐中，放入玛瑙球，球与原料的

重量比为 1: 1, 球磨时间 8 小时以上。这个过程为本发明的混料。

· 预热: 基质材料、激活剂、添加剂混合球磨均匀后, 放在刚玉坩锅中, 在 200℃~300℃中预热 2~3 小时。

烧成: 装有基质材料、激活剂、添加剂的坩锅预热后, 放入 1300℃~1450℃烧成炉中, 在空气中由碳燃烧产生的弱还原气氛中灼烧 1—3 小时, 也可以在含 1—5% $H_2$  (体积比)+99~95% $N_2$  (体积比) 混合气体中灼烧 1—3 小时, 然后直接从高温中取出坩锅, 冷却至室温, 也可以不取出坩锅随炉迅速降温至 800℃左右时将坩锅取出, 冷却至室温。

后处理: 最后把灼烧过的上述粉料, 用 $\phi 2\sim 5\text{mm}$  玻璃球或塑料球, 放入水, 球磨 2 小时, 以解散开粉料。球磨过程中, 粉料: 水: 球为 1: 1: 1, 为重量比。用稀硝酸浸泡粉浆 2 小时, 最后用去离子水洗涤至中性。将粉浆经 400 目过筛, 过滤后于烘箱中 120℃烘干, 并进行检测, 即得到本发明的蓝色荧光粉。

本发明的特点是: (1) 制造工艺简单, 易于操作; (2) 提出激活剂满意的浓度范围; (3) 混料放在刚玉坩锅中, 经 200—300℃低温预热工艺可以减少或克服坩锅炸裂; (4) 用碳粒在空气中燃烧产生弱还原气体, 也可用 1—5% $H_2$  (体积比)+99-95% $N_2$  (体积比) 混合气体作为弱还气体, 适用于箱式炉、隧道窑或管式炉中制造荧光粉; (5) 选用了少量的氧化硼, 硼酸和金属氟化物添加剂, 不仅降低了灼烧温度, 而且提高了荧光粉的发光强度。本发明得到的荧光粉, 在真空紫外光 (VUV) 或电子束激发下发射蓝光, 可用作彩色等离子体平板显示器 (PDP) 蓝色成分。

实施例 1:

称取  $\text{BaCO}_3$ 20.00g,  $\text{MgO}$ 4.60g,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 82.20g,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 2.43g, 将上述原料装入球磨罐中, 放入玛瑙球, 球与原料的重量比为 1: 1, 球磨时间 8 小时以上, 将混匀的物料装入刚玉坩锅中, 在原料上面覆盖一层碳粉, 盖好坩锅盖, 放入预热炉中  $200^\circ\text{C}$  预热 2 小时, 将另一烧结炉升温至  $1350^\circ\text{C}$  时, 从预热炉中取出坩锅立即放入烧结炉中, 恒温 2 小时, 取出坩锅冷却至室温, 去掉碳粉, 将白色粉末装入球磨罐中, 加入水和  $\phi 3\text{mm}$  玻璃球, 粉料: 水: 球  $\approx 1: 1: 1$ , 球磨 2 小时, 把粉浆装入烧杯中, 用 2% $\text{HNO}_3$  溶液浸泡 2 小时, 并经常搅拌, 而后用热去离子水洗至中性, 将粉浆用 400 目过筛, 抽滤后于烘箱中  $120^\circ\text{C}$  烘干, 即得到彩色 PDP 的  $\text{BaMgAl}_{14}\text{O}_{23} : \text{Eu}$  蓝色荧光粉, 在  $149.5\text{nm}$  激发下发光强度为 100。

实施例 2: 称取  $\text{BaCO}_3$ 20.00g,  $\text{MgO}$  4.60g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 82.20g,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 2.43g,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 0.50g, 其余条件同实施例 1, 在  $149.5\text{nm}$  激发下发光强度为 105。

实施例 3: 称取  $\text{BaCO}_3$ 20.00g,  $\text{MgO}$  4.20g  $\text{MgF}_2$  0.72g,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 82.20g,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 2.43g,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 0.50g, 其余条件同实施例 1, 在  $149.5\text{nm}$  激发下发光强度为 109。

实施例 4: 称取  $\text{BaCO}_3$ 20.00g,  $\text{MgO}$  3.24g,  $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  3.48g,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 82.20g,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 2.43g,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 0.50g, 其余条件同实施例 1, 在  $149.5\text{nm}$  激发下发光强度为 106。

实施例 5: 称取  $\text{BaCO}_3$ 16.00g,  $\text{BaCl}_2$ 5.06g,  $\text{MgO}$  4.60g  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 82.20g,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 2.43g,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 0.50g, 其余条件同实施例 1, 在  $149.5\text{nm}$  激发下发光强度为 107。

实施例 6: 称取  $\text{BaCO}_3$ 20.00g,  $\text{MgO}$  4.20g  $\text{MgF}_2$ 0.70g,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 79.30g,

---

$\text{AlF}_3$ 4.80g,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 2.43g,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 0.50g, 其余条件同实施例 1, 在 149.5nm 激发下发光强度为 113。

实施例 7: 称取  $\text{BaCO}_3$ 16.00g,  $\text{BaCl}_2$ 5.06g,  $\text{MgO}$ 3.24g,  $\text{Mg}(\text{OH})_2 \cdot 4 \text{MgCO}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  3.48g,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 82.20g,  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ 2.43g,  $\text{H}_3\text{BO}_3$ 0.50g, 其余条件同实施例 1, 在 149.5nm 激发下发光强度为 107。