



## [12] 发明专利申请公布说明书

[21] 申请号 200710056300.1

[43] 公开日 2008年4月9日

[11] 公开号 CN 101157853A

[22] 申请日 2007.11.12

[21] 申请号 200710056300.1

[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 130033 吉林省长春市东南湖大路16号

[72] 发明人 孟庆裕 王晓君 狄卫华

[74] 专利代理机构 长春菁华专利商标代理事务所  
代理人 赵炳仁

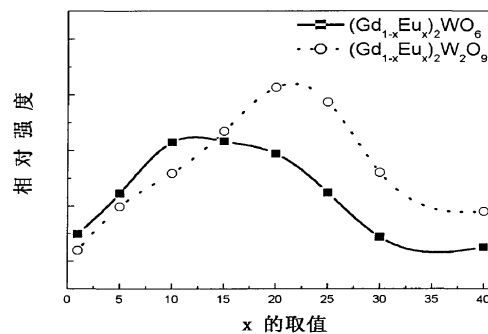
权利要求书1页 说明书6页 附图3页

## [54] 发明名称

近紫外或蓝光激发的红色荧光粉及其制备方法

## [57] 摘要

本发明涉及发射红光的荧光粉材料，特别是一种近紫外或蓝光激发的红色荧光粉及其制备方法。该荧光粉的化学结构式为  $(M_{1-x}Eu_x)_2WnO_{3(n+1)}$ ，其中  $Eu^{3+}$  为激活剂离子，M 为 Gb、La 或 Y， $0.05 \leq x \leq 0.2$ ； $n=1$  或 2。制备方法是：把 M 和 Eu 的氯化物或硝酸盐按所需比例溶入去离子水中；把  $Na_2WO_4$  溶入去离子水中；把稀土溶液滴入  $Na_2WO_4$  溶液中，同时进行搅拌，将生成的白色沉淀物从前驱溶液中分离，用去离子水洗涤后在  $70-90^\circ C$  下干燥；将干燥后的沉淀物在  $800-1000^\circ C$  下烧结，冷却、研磨即获得所需荧光粉。采用本发明方法制备的荧光粉可在近紫外光 (395nm) 和蓝光 (465nm) 激发下获得主峰位于 612nm 左右的红色发光，可与近紫外管芯和蓝光管芯的发光二极管匹配，是一种新型的白光 LED 用红色荧光粉。



1. 一种近紫外或蓝光激发的红色荧光粉，其特征是该荧光粉的化学结构式为  $(M_{1-x}Eu_x)_2W_nO_{3(n+1)}$ ，其中  $Eu^{3+}$  为激活剂离子，M为Gb、La或Y， $0.05 \leq x \leq 0.2$ ； $n=1$ 或2。
2. 一种制备权利要求 1 所述的红色荧光粉的方法，其特征是包括以下步骤：
  - a. 把按权利要求 1 所述化学结构式中配比量的M和Eu的氯化物或硝酸盐溶于去离子水中，配制成稀土溶液。
  - b. 把按权利要求 1 所述化学结构式中配比量的W以过量的  $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$  溶于去离子水中，用氨水调节溶液PH值，并通过调节  $Na_2WO_4$  溶液的PH值和  $W^{6+}$  与  $[M^{3+}+Eu^{3+}]$  的物质的量的比，选择荧光粉通式中n的值，即：当  $Na_2WO_4$  溶液的PH值为大于13.5， $0.7 \leq [W^{6+}] : [M^{3+}+Eu^{3+}] \leq 1$  时， $n=1$ ，可获得  $(M_{1-x}Eu_x)_2WO_6$  荧光粉；当  $Na_2WO_4$  溶液的PH值为12~13， $1.5 \leq [W^{6+}] : [M^{3+}+Eu^{3+}] \leq 2$  时， $n=2$ ，可获得  $(M_{1-x}Eu_x)_2W_2O_9$  荧光粉。
  - c. 把步骤a所述的稀土溶液缓慢滴入步骤b所述的  $Na_2WO_4$  溶液中，同时进行搅拌，此时将有白色沉淀物生成。稀土溶液全部滴入后，将此白色悬浊液继续搅拌至反应进行完全。
  - d. 把白色沉淀物用去离子水洗涤数遍，再将沉淀物从水中离心分离出来，放入干燥箱在70—90℃下干燥数小时。
  - e. 将干燥后的沉淀物放入马弗炉中800—1000℃烧结1到2小时，然后冷却、研磨即获得所需荧光粉。

## 近紫外或蓝光激发的红色荧光粉及其制备方法

## 技术领域

本发明涉及发射红光的荧光粉材料，特别是一种在近紫外或蓝光激发下发射红色光的荧光粉及其制备方法。

## 背景技术

节能、环保是未来社会工业发展的主流。和目前广泛应用的白炽灯及荧光灯相比，基于LED (Light Emitting Diode) 的固态照明灯具有节能、稳固、环保等诸多方面的优势，因此发展半导体照明有利于解决能源危机和环保问题。为了实现白光LED，一种比较看好的方法是利用光转换荧光粉。目前常见的主要是使用GaN基蓝光发光二极管搭配发射黄色光的YAG:Ce荧光粉来实现白光发射，但是由于这种白光照明系统是使用蓝光和黄光混合产生白光效果，所以其显色指数不好，无法实现三基色白光发射。而近紫外发光芯片的白光LED (UV-LED) 主要是使用高压汞灯用荧光粉 (例如Y<sub>2</sub>O<sub>2</sub>S:Eu),但这些荧光粉在激发波长上与近紫外芯片匹配的不好，无法满足白光照明用UV-LED的需要。目前，市场上尚缺乏性能优异的，基于近紫外或蓝色发光二极管的白光照明LED用三基色荧光粉，尤其是能够被近紫外光或者蓝光激发的红色荧光粉，这就需要我们寻找新型高效的白光LED用红色荧光粉。

## 发明内容

本发明的目的是提供一种近紫外或蓝光激发的红色荧光粉及其制备方法，该荧光粉在近紫外光 (370-405 nm) 或者蓝光 (450-470 nm) 的激发下实现红色光发射。

本发明的荧光粉化学结构式为(M<sub>1-x</sub>Eu<sub>x</sub>)<sub>2</sub>W<sub>n</sub>O<sub>3(n+1)</sub>，其中Eu<sup>3+</sup>为激活剂离子，M为Gb、La或Y，0.05 ≤ x ≤ 0.2；n=1或2。

x数值小于0.05时荧光粉亮度过低，大于0.2时则发生明显的浓度猝灭。

本发明涉及的Eu<sup>3+</sup>掺杂的钨酸盐体系，能够被近紫外或蓝光有效激发实现红光发射，

可作为一种新型的白光照明LED用红色荧光粉。

本发明荧光粉采用化学沉淀法制备，具体制备方法如下：

a. 把按 $(M_{1-x}Eu_x)_2W_nO_{3(n+1)}$ 化学结构式中配比量的M和Eu的氯化物或硝酸盐溶于去离子水中，配制成稀土溶液。

b. 把按 $(M_{1-x}Eu_x)_2W_nO_{3(n+1)}$ 化学结构式中配比量的W以过量的 $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ 溶于去离子水中，并用氨水调节溶液PH值到合适的数值，并通过调节 $Na_2WO_4$ 溶液的PH值和 $W^{6+}$ 与 $[M^{3+}+Eu^{3+}]$ 的物质的量的比，选择荧光粉通式中n的值，即：当 $Na_2WO_4$ 溶液的PH值为大于13.5， $0.7 \leq [W^{6+}] : [M^{3+}+Eu^{3+}] \leq 1$ 时， $n = 1$ ，可获得 $(M_{1-x}Eu_x)_2WO_6$ 荧光粉；当 $Na_2WO_4$ 溶液的PH值为12~13， $1.5 \leq [W^{6+}] : [M^{3+}+Eu^{3+}] \leq 2$ 时， $n = 2$ ，可获得 $(M_{1-x}Eu_x)_2W_2O_9$ 荧光粉。

c. 把步骤a所述的稀土溶液缓慢滴入步骤b所述的 $Na_2WO_4$ 溶液中，同时进行搅拌，此时将有白色沉淀物生成。稀土溶液全部滴入后，将此白色悬浊液继续搅拌至反应进行完全。

d. 把白色沉淀物用去离子水洗涤数遍，再将沉淀物从水中离心分离出来，放入干燥箱在70—90℃下干燥数小时。

e. 将干燥后的沉淀物放入马弗炉中800—1000℃烧结1到2小时，然后冷却、研磨即可获得所需荧光粉。

采用本发明方法制备的荧光粉可在近紫外光（395 nm）和蓝光（465 nm）激发下获得主峰位于612 nm左右的红色发光，可与近紫外管芯和蓝光管芯的发光二极管匹配，是一种新型的白光LED用红色荧光粉。

附图说明

图1为实施例1( $Gd_{0.95}Eu_{0.05}$ ) $_2WO_6$ 荧光粉（下）和实施例2( $Gd_{0.95}Eu_{0.05}$ ) $_2W_2O_9$ 荧光粉（上）的X射线衍射图谱。

图2为实施例1( $Gd_{0.95}Eu_{0.05}$ ) $_2WO_6$ 荧光粉（下，监测发射波长 $\lambda_{em} = 611$  nm）和实施例2( $Gd_{0.95}Eu_{0.05}$ ) $_2W_2O_9$ 荧光粉（上，监测发射波长 $\lambda_{em} = 613$  nm）的激发光谱。

图3为实施例1( $Gd_{0.95}Eu_{0.05}$ ) $_2WO_6$ 荧光粉（下）和实施例2( $Gd_{0.95}Eu_{0.05}$ ) $_2W_2O_9$ 荧光粉（上）在395 nm近紫外光激发下的发射光谱。

图4为实施例1 ( $\text{Gd}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}$ ) $_2\text{WO}_6$ 荧光粉(下)和实施例2 ( $\text{Gd}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}$ ) $_2\text{W}_2\text{O}_9$ 荧光粉(上)在465 nm蓝光激发下的发射光谱。

图5为  $x$  的取值与荧光粉发光强度的关系曲线图。

具体实施方式

实施例1

( $\text{Gd}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}$ ) $_2\text{WO}_6$ 荧光粉的制备

把0.3531克 $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)和0.0183克 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)溶于20毫升去离子水中,配制成稀土溶液。把0.3298克 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)溶于50毫升去离子水中,并用氨水调节溶液PH值到14。把稀土溶液缓慢滴入 $\text{Na}_2\text{WO}_4$ 溶液中,同时进行搅拌,此时将有白色沉淀物生成。稀土溶液全部滴入后,将此白色悬浊液继续搅拌30分钟,使反应进行完全。然后把白色沉淀物用去离子水洗涤数遍,再将沉淀物从水中离心分离放入干燥箱,在80 °C下干燥3小时。最后将干燥后的沉淀物放入马弗炉中900 °C烧结1小时,然后冷却、研磨即可获得( $\text{Gd}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}$ ) $_2\text{WO}_6$ 荧光粉。此荧光粉在近紫外光(395 nm)和蓝光(465 nm)激发获得发射主峰位于611 nm红光。通过改变 $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的配比用以上方法可以制备不同  $x$  取值的( $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x$ ) $_2\text{WO}_6$ 荧光粉。

图1中的下面曲线是该实施例所制备的荧光粉的X 射线衍射图谱。

图2中的下面曲线是该实施例所制备的荧光粉的激发光谱(监测发射波长 $\lambda_{em} = 611$  nm)。

图3中的下面曲线是该实施例所制备的荧光粉在395 nm近紫外光激发下的发射光谱。

图4中的下面曲线是该实施例所制备的荧光粉在465 nm蓝光激发下的发射光谱。

附图5中的实线显示了  $x$  的取值与( $\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x$ ) $_2\text{WO}_6$ 荧光粉发光强度的关系。

实施例2

( $\text{Gd}_{0.95}\text{Eu}_{0.05}$ ) $_2\text{W}_2\text{O}_9$ 的制备

把0.3531克 $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)和0.0183克 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)溶于20毫升去离子水

中，配制成稀土溶液。把0.4948克 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)溶于50毫升去离子水中，并用氨水调节溶液PH值到12.5。把稀土溶液缓慢滴入 $\text{Na}_2\text{WO}_4$ 溶液中，同时进行搅拌，此时将有白色沉淀物生成。稀土溶液全部滴入后，将此白色悬浊液继续搅拌30分钟，使反应进行完全。然后把白色沉淀物用去离子水洗涤数遍，再将沉淀物从水中离心分离放入干燥箱，在80 °C下干燥3小时。最后将干燥后的沉淀物放入马弗炉中900 °C烧结1小时，然后冷却、研磨即可获得 $(\text{Gd}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{W}_2\text{O}_9$ 荧光粉。此荧光粉在近紫外光(395 nm)和蓝光(465 nm)激发获得发射主峰位于613 nm红光。通过改变 $\text{GdCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的配比用以上方法可以制备不同x取值的 $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{W}_2\text{O}_9$ 荧光粉，附图5中的虚线显示了x的取值与 $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{W}_2\text{O}_9$ 荧光粉发光强度的关系。

图1中的上面曲线是该实施例所制备的荧光粉的X射线衍射图谱。

图2中的上面曲线是该实施例所制备的荧光粉的激发光谱(监测发射波长 $\lambda_{em} = 613$  nm)。

图3中的上面曲线是该实施例所制备的荧光粉在395 nm近紫外光激发下的发射光谱。

图4中的上面曲线是该实施例所制备的荧光粉在465 nm蓝光激发下的发射光谱。

附图5中的虚线显示了x的取值与 $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{W}_2\text{O}_9$ 荧光粉发光强度的关系。

### 实施例3

#### $(\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{WO}_6$ 的制备

把0.3478克 $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)和0.0183克 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)溶入20毫升去离子水中，配制成稀土溶液。把0.2961克 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)溶于50毫升去离子水中，并用氨水调节溶液PH值到13.5。把稀土溶液缓慢滴入 $\text{Na}_2\text{WO}_4$ 溶液中，同时进行搅拌，此时将有白色沉淀物生成。稀土溶液全部滴入后，将此白色悬浊液继续搅拌30分钟，使反应进行完全。然后把白色沉淀物用去离子水洗涤数遍，再将沉淀物从水中离心分离放入干燥箱，在70 °C下干燥4小时。最后将干燥后的沉淀物放入马弗炉中800 °C烧结2小时，然后冷却、研磨即可获得 $(\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{WO}_6$ 荧光粉。此荧光粉在近紫外光(395 nm)和蓝光(465 nm)激

发获得发射主峰位于611 nm红光。通过改变 $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的配比用以上方法可以制备不同 x 取值的 $(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{WO}_6$ 荧光粉, 其浓度猝灭情况与 $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{WO}_6$ 中近似。

#### 实施例4

##### $(\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{W}_2\text{O}_9$ 的制备

把0.3478克 $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)和0.0223克 $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)溶于20毫升去离子水中, 配制成稀土溶液。把0.5607克 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)溶于50毫升去离子水中, 并用氨水调节溶液PH值到12。把稀土溶液缓慢滴入 $\text{Na}_2\text{WO}_4$ 溶液中, 同时进行搅拌, 此时将有白色沉淀物生成。稀土溶液全部滴入后, 将此白色悬浊液继续搅拌30分钟, 使反应进行完全。然后把白色沉淀物用去离子水洗涤数遍, 再将沉淀物从水中离心分离放入干燥箱, 在90 °C下干燥2.5小时。最后将干燥后的沉淀物放入马弗炉中1000 °C烧结1小时, 然后冷却、研磨即可获得 $(\text{La}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{W}_2\text{O}_9$ 荧光粉。此荧光粉在近紫外光(395 nm)和蓝光(465 nm)激发获得发射主峰位于613 nm红光。通过改变 $\text{LaCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的配比用以上方法可以制备不同x取值的 $(\text{La}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{W}_2\text{O}_9$ 荧光粉, 其浓度猝灭情况与 $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{W}_2\text{O}_9$ 中近似。

#### 实施例5

##### $(\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{WO}_6$ 的制备

把0.383克 $\text{Y}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)和0.0183克 $\text{Eu}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)溶于20毫升去离子水中, 配制成稀土溶液。把0.2308克 $\text{Na}_2\text{WO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (分析纯)溶于50毫升去离子水中, 并用氨水调节溶液PH值到13.5。把稀土溶液缓慢滴入 $\text{Na}_2\text{WO}_4$ 溶液中, 同时进行搅拌, 此时将有白色沉淀物生成。稀土溶液全部滴入后, 将此白色悬浊液继续搅拌30分钟, 使反应进行完全。然后把白色沉淀物用去离子水洗涤数遍, 再将沉淀物从水中离心分离放入干燥箱, 在90 °C下干燥2.5小时。最后将干燥后的沉淀物放入马弗炉中800 °C烧结2小时, 然后冷却、研磨即可获得 $(\text{Y}_{0.95}\text{Eu}_{0.05})_2\text{WO}_6$ 荧光粉。此荧光粉在近紫外光(395 nm)和蓝光(465 nm)激发获得发射主峰位于611 nm红光。通过改变 $\text{YCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 和  $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 的配比用以上方法可以制备不同 x 取值的 $(\text{Y}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{WO}_6$ 荧光粉, 其浓度猝灭情况与 $(\text{Gd}_{1-x}\text{Eu}_x)_2\text{WO}_6$ 中近似。

## 实施例6

### $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2W_2O_9$ 的制备

把0.383克 $Y(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (分析纯)和0.0183克 $Eu(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ (分析纯)溶入20毫升去离子水中,配制成稀土溶液。把0.6597克 $Na_2WO_4 \cdot 2H_2O$ (分析纯)溶于50毫升去离子水中,并用氨水调节溶液PH值到13。把稀土溶液缓慢滴入 $Na_2WO_4$ 溶液中,同时进行搅拌,此时将有白色沉淀物生成。稀土溶液全部滴入后,将此白色悬浊液继续搅拌30分钟,使反应进行完全。然后把白色沉淀物用去离子水洗涤数遍,再将沉淀物从水中离心分离放入干燥箱,在70℃下干燥4小时。最后将干燥后的沉淀物放入马弗炉中900℃烧结1小时,然后冷却、研磨即可获得 $(Y_{0.95}Eu_{0.05})_2W_2O_9$ 荧光粉。此荧光粉在近紫外光(395 nm)和蓝光(465 nm)激发获得发射主峰位于613 nm红光。通过改变 $YCl_3 \cdot 6H_2O$ 和 $EuCl_3 \cdot 6H_2O$ 的配比用以上方法可以制备不同x取值的 $(Y_{1-x}Eu_x)_2W_2O_9$ 荧光粉,其浓度猝灭情况与 $(Gd_{1-x}Eu_x)_2W_2O_9$ 中近似



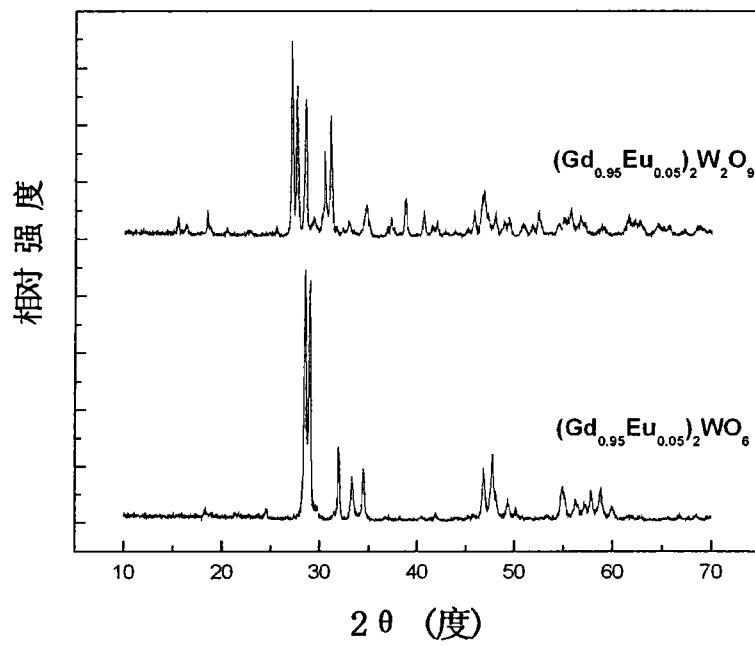


图 1

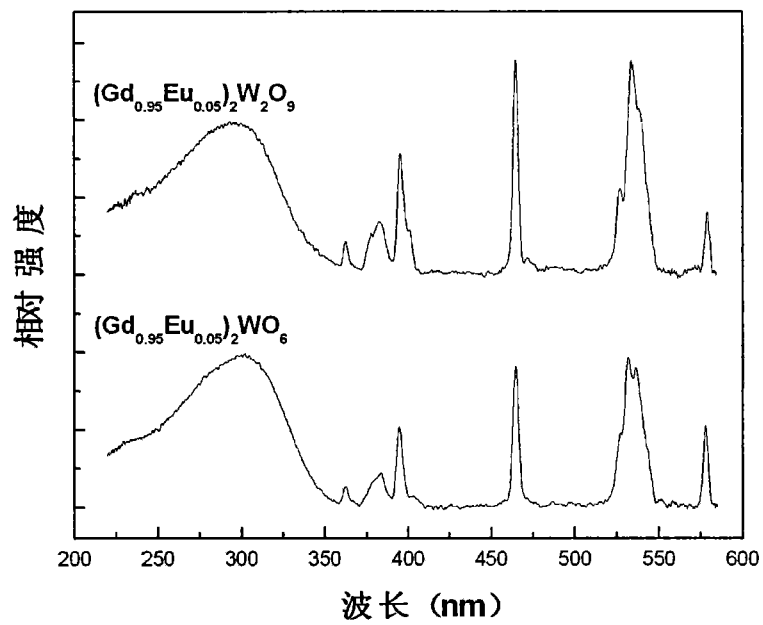


图 2

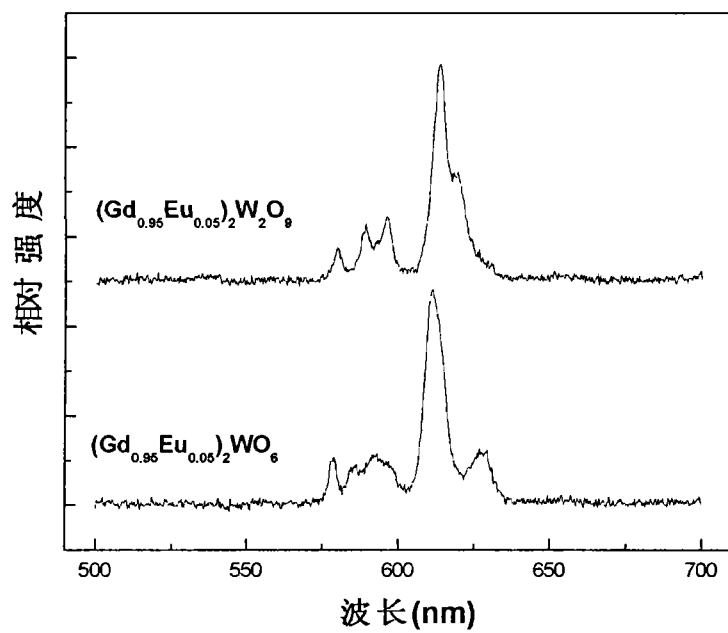


图 3

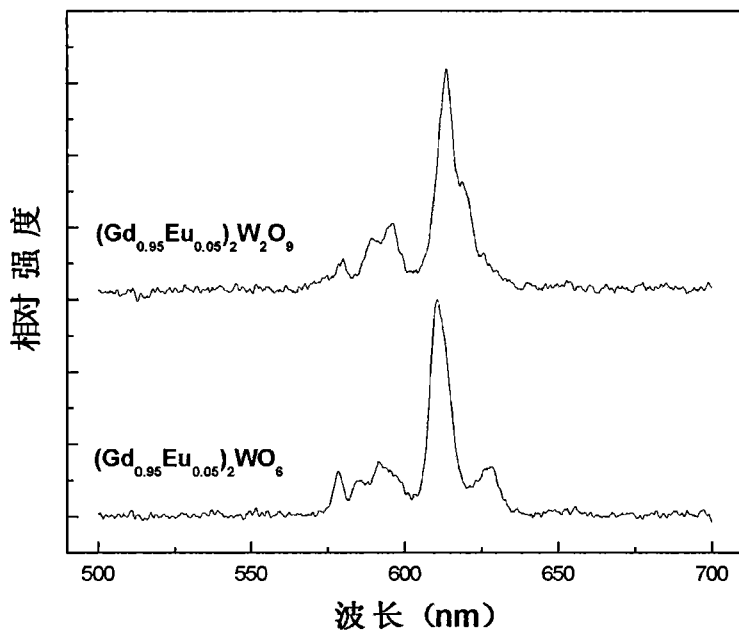


图 4

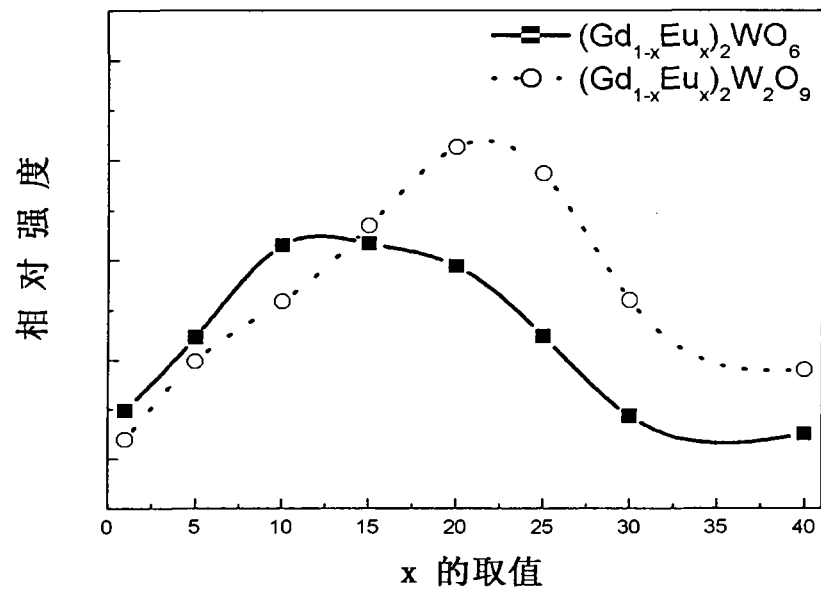


图 5