

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.  
C09K 11/79 (2006.01)



# [12] 发明专利申请公开说明书

[21] 申请号 200510016743.9

[43] 公开日 2006 年 10 月 25 日

[11] 公开号 CN 1850940A

[22] 申请日 2005.4.22  
[21] 申请号 200510016743.9  
[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 张家骅 孙晓园 王笑军 张霞

[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 1 页 说明书 4 页 附图 1 页

## [54] 发明名称

一种适于紫外光激发的单一相白光荧光粉及制备方法

## [57] 摘要

本发明属于发光技术领域，是一种适于紫外光激发的单一相白光荧光粉及制备方法。所述的单一相白光荧光粉的表示式为： $\text{Eu}_{xy}\text{Sr}_{y-xy}\text{MgSi}_z\text{O}_{2z+y+1}$ ，其中  $0 < x \leq 0.1$ ； $2 \leq y < 3$ ； $0 < z < 2$ 。将原料充分磨混均匀，置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚中，放入高温炉中。在  $1100^\circ\text{C} - 1400^\circ\text{C}$  温度内，在碳或氢气还原条件下，加热 3 - 5 小时后，取出得到单一相白光荧光粉。本发明利用二价稀土  $\text{Eu}^{2+}$  的 d 电子能级结构受基质和格位环境影响大的特点，获得适于 250 - 450nm 紫外光激发的单一相白光发射荧光粉，用于新一代白光发光二极管照明和目前荧光灯照明。

1、一种适于紫外光激发的单一相白光荧光粉，其特征是表示式为： $\text{Eu}_{xy}\text{Sr}_{y-xy}\text{MgSi}_z\text{O}_{2z+y+1}$ ，其中  $x$ 、 $y$ 、 $z$  为摩尔数，取值范围： $0 < x \leq 0.1$ ； $2 \leq y < 3$ ； $0 < z < 2$ 。

2、根据权利要求1所述的适于紫外光激发的单一相白光荧光粉，其特征是在紫外光 250 - 450 nm 激发下，具有白光发射。

3、根据权利要求1所述的适于紫外光激发的单一相白光荧光粉，其特征是摩尔数  $x$ 、 $y$ 、 $z$  为： $x=0.01$ ； $y=2$ ； $z=0.5$ 。

4、根据权利要求1所述的适于紫外光激发的单一相白光荧光粉，其特征是摩尔数  $x$ 、 $y$ 、 $z$  为： $x=0.05$ ， $y=2$ ， $z=0.5$ 。

5、根据权利要求1所述的适于紫外光激发的单一相白光荧光粉，其特征是摩尔数  $x$ 、 $y$ 、 $z$  为： $x=0.01$ ， $y=2$ ， $z=1.5$ 。

6、根据权利要求1所述的适于紫外光激发的单一相白光荧光粉，其特征是摩尔数  $x$ 、 $y$ 、 $z$  为： $x=0.05$ ， $y=2.8$ ， $z=0.5$ 。

7、根据权利要求1所述的适于紫外光激发的单一相白光荧光粉，其特征是摩尔数  $x$ 、 $y$ 、 $z$  为： $x=0.01$ ， $y=2$ ， $z=1.5$ 。

8、根据权利要求1所述的适于紫外光激发的单一相白光荧光粉，其特征是摩尔数  $x$ 、 $y$ 、 $z$  为： $x=0.05$ ， $y=2$ ， $z=1.5$ 。

9、根据权利要求1所述的适于紫外光激发的单一相白光荧光粉，其特征是摩尔数  $x$ 、 $y$ 、 $z$  为： $x=0.01$ ， $y=2.8$ ， $z=1.5$ 。

10、根据权利要求1所述的适于紫外光激发的单一相白光荧光粉的制备方法，其特征是所用的原料分别为  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ， $\text{SrCO}_3$ ， $\text{MgO}$  和  $\text{SiO}_2$ ；在制备过程中，按表式  $\text{Eu}_{xy}\text{Sr}_{y-xy}\text{MgSi}_z\text{O}_{2z+y+1}$  的组成，计算称取原料，其中  $0 < x \leq 0.1$ ； $2 \leq y < 3$ ； $0 < z < 2$ ；将上述原料充分磨混均匀，置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚中，放入高温炉中；在  $1100^\circ\text{C}$ - $1400^\circ\text{C}$  温度内，在碳或氢气还原条件下，加热 3-5 小时后，取出得到单一相白光荧光粉  $\text{Eu}_{xy}\text{Sr}_{y-xy}\text{MgSi}_z\text{O}_{2z+y+1}$ 。

## 一种适于紫外光激发的单一相白光荧光粉及制备方法

### 技术领域

本发明属于发光技术领域，涉及适用于紫外光（250 - 450 nm）激发的单一相光荧光粉，具体地说是一种适于紫外光激发的单一相白光荧光粉及制备方法。

### 背景技术

1993年，日本日亚化学公司取得技术突破，成功开发出蓝光 GaN 发光二极管(LED)，为半导体固态照明时代的到来带来曙光。半导体照明与白炽钨丝灯泡及荧光灯相比，具有无毒、寿命超长（10 万小时）、高效节能、全固态、工作电压低、抗震性及安全性好等诸多优点，将成为 21 世纪替代传统照明器具的新光源。1997 年，日亚化学公司利用蓝光管芯泵浦稀土掺杂的 YAG:Ce<sup>3+</sup> 黄光荧光粉，研发出白光 LED 并很快投入市场。由于白光是由荧光粉的黄色荧光与 LED 的蓝光混合而成，器件的发光颜色随驱动电压和荧光粉涂层厚度变化而变化，色彩还原性差，显色指数低。为解决上述问题，采用近紫外光（370-410nm）InGaN 管芯激发三基色荧光粉实现白光 LED 的研发成为目前国际上该领域研发的热点之一。由于视觉对近紫外光的不敏感性，这类白光 LED 的颜色只由荧光粉决定，因此，颜色稳定，色彩还原性和显色指数高，被认为是新一代白光 LED 照明的主导。

目前，与近紫外光管芯相匹配的白光荧光粉缺乏，且发光性能不理想，这种白光荧光粉普遍采用混合红、绿、蓝三种基色荧光粉的办法制得。由于混合物之间存在颜色再吸收和配比调控问题，流明效率和色彩还原性能受到较大影响，因此，研制单一相白光荧光粉具有十分重要的意义。

2004年底，韩国研究人员报道了两种适于近紫外光激发的单一相白光荧光粉（Jong Su Kim, Pyung Eun Jeon, Yun Hyung Park, Jun Chul Choi, and Hong Lee Park, Gwang Chul Kim, Tae Whan Kim, Appl. Phys. Lett. 应用物理快报, 85卷(17)期, 3696页, 2004年。），其组成分别是 Sr<sub>3</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup> 和 Sr<sub>3</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>8</sub>:Eu<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>。

## 发明内容

本发明在于利用二价稀土  $\text{Eu}^{2+}$  的 d 电子能级结构受基质和格位环境影响大的特点, 通过调整基质组分比, 调控不同格位的分布, 从而调控光谱的分布, 目的是提供一种适于紫外光激发的单一相白光荧光粉及制备方法。

本发明关键内容在于, 给出了一种适于紫外光激发的单一相白光荧光粉的组成范围, 可表式为:  $\text{Eu}_{xy}\text{Sr}_{y-xy}\text{MgSi}_z\text{O}_{2z+y+1}$ , 其中  $x$ 、 $y$ 、 $z$  为摩尔数, 取值范围:  $0 < x \leq 0.1$ ;  $2 \leq y < 3$ ;  $0 < z < 2$ 。上述组成的荧光粉, 在紫外光 250 - 450 nm 激发下, 具有白光发射。

本发明的单一相白光荧光粉制备中, 所用的原料分别为  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$ ,  $\text{MgO}$  和  $\text{SiO}_2$ 。在制备过程中, 按表式  $\text{Eu}_{xy}\text{Sr}_{y-xy}\text{MgSi}_z\text{O}_{2z+y+1}$  的组成, 计算称取原料。将上述原料充分磨混均匀, 置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚中, 放入高温炉中。在  $1100^\circ\text{C}$ - $1400^\circ\text{C}$  温度内, 在碳或氢气还原条件下, 加热 3-5 小时后, 取出得到单一相白光荧光粉  $\text{Eu}_{xy}\text{Sr}_{y-xy}\text{MgSi}_z\text{O}_{2z+y+1}$ 。

本发明的特点在于, 不同于国际报道的材料组成, 给出了一种适于紫外光激发的单一相白光荧光粉的组成范围, 具有较大的选择和调整余地。选取  $x=0.01$ ;  $y=2$ ;  $z=1$ ; 制备了  $\text{Eu}_{0.02}\text{Sr}_{1.98}\text{MgSi}_1\text{O}_5$ , 单一相白光荧光粉, 获得了色坐标为:  $x=0.32$ ;  $y=0.33$ ; 显色指数大于 85% 的好结果。图 1 给出了单一相白光荧光粉的发射和激发光谱。发射光谱由一蓝色发光带和一黄色发光带组成, 它们来自处于不同格位上的  $\text{Eu}^{2+}$  离子, 混合成接近标准的白光; 激发光谱表明, 在紫外区 250 - 450 nm 范围内激发有效。

## 附图说明

图 1 是在 400 nm 紫外光激发下, 本发明的发射光谱和激发光谱。400nm 处的强发射来自激发光源 LED。发射光谱表明, 色坐标 (CIE) 为:  $x=0.32$ ;  $y=0.33$ ; 显色指数 (CRI) 为 86%, 好于目前商用的白光 LED。激发光谱表明, 在紫外区 250 - 450 nm 范围内激发有效。

## 具体实施方式

实施例 1: 制备  $\text{Eu}_{xy}\text{Sr}_{y-xy}\text{MgSi}_z\text{O}_{2z+y+1}$ , 其中  $x=0.01$ ;  $y=2$ ;  $z=0.5$ , 具体表示式为:  $\text{Eu}_{0.02}\text{Sr}_{1.98}\text{MgSi}_{0.5}\text{O}_4$ 。按  $x=0.01$ ;  $y=2$ ;  $z=0.5$  计算称取原料, 称取 3.52g  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 292.2g  $\text{SrCO}_3$ , 40.3g  $\text{MgO}$  和 30g  $\text{SiO}_2$ , 将它们混合。将上述

原料充分磨混均匀后,置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚中,放入高温炉中;在 1100℃-1400℃温度内和碳或氢气还原条件下,加热 3-5 小时后,取出得到具有单一相白光荧光粉:  $\text{Eu}_{0.02}\text{Sr}_{1.98}\text{MgSi}_{0.5}\text{O}_4$ 。

实施例 2: 制备  $\text{Eu}_{xy}\text{Sr}_{y-xy}\text{MgSi}_z\text{O}_{2z+y+1}$ , 其中  $x=0.05$ ,  $y=2$ ,  $z=0.5$ , 具体表示式为:  $\text{Eu}_{0.1}\text{Sr}_{2-0.1}\text{MgSi}_{0.5}\text{O}_4$ 。按  $x=0.05$ ,  $y=2$ ,  $z=0.5$  计算称取原料, 称取 17.6g  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 280.44g  $\text{SrCO}_3$ , 40.3g  $\text{MgO}$  和 30g  $\text{SiO}_2$ , 将它们混合。将上述原料充分磨混均匀后,置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚中,放入高温炉中;在 1100℃-1400℃温度内和碳或氢气还原条件下,加热 3-5 小时后,取出得到具有单一相白光荧光粉  $\text{Eu}_{0.1}\text{Sr}_{2-0.1}\text{MgSi}_{0.5}\text{O}_4$ 。

实施例 3: 制备  $\text{Eu}_{xy}\text{Sr}_{y-xy}\text{MgSi}_z\text{O}_{2z+y+1}$ , 其中  $x=0.01$ ,  $y=2.8$ ,  $z=0.5$ , 具体表示式为:  $\text{Eu}_{0.028}\text{Sr}_{2.8-0.028}\text{MgSi}_{0.5}\text{O}_{4.8}$ 。按  $x=0.01$ ,  $y=2.8$ ,  $z=0.5$  计算称取原料, 称取 4.928g  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 409.15g  $\text{SrCO}_3$ , 40.3g  $\text{MgO}$  和 30g  $\text{SiO}_2$ , 将它们混合。将上述原料充分磨混均匀后,置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚中,放入高温炉中;在 1100℃-1400℃温度内和碳或氢气还原条件下,加热 3-5 小时后,取出得到具有单一相白光荧光粉  $\text{Eu}_{0.028}\text{Sr}_{2.8-0.028}\text{MgSi}_{0.5}\text{O}_{4.8}$ 。

实施例 4: 制备  $\text{Eu}_{xy}\text{Sr}_{y-xy}\text{MgSi}_z\text{O}_{2z+y+1}$ , 其中  $x=0.05$ ,  $y=2.8$ ,  $z=0.5$ , 具体表示式为:  $\text{Eu}_{0.14}\text{Sr}_{2.8-0.14}\text{MgSi}_{0.5}\text{O}_{4.8}$ 。按  $x=0.05$ ,  $y=2.8$ ,  $z=0.5$  计算称取原料, 称取 24.64g  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 392.6g  $\text{SrCO}_3$ , 40.3g  $\text{MgO}$  和 30g  $\text{SiO}_2$ , 将它们混合。将上述原料充分磨混均匀后,置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚中,放入高温炉中;在 1100℃-1400℃温度内和碳或氢气还原条件下,加热 3-5 小时后,取出得到具有单一相白光荧光粉  $\text{Eu}_{0.14}\text{Sr}_{2.8-0.14}\text{MgSi}_{0.5}\text{O}_{4.8}$ 。

实施例 5: 制备  $\text{Eu}_{xy}\text{Sr}_{y-xy}\text{MgSi}_z\text{O}_{2z+y+1}$ , 其中  $x=0.01$ ,  $y=2$ ,  $z=1.5$ , 具体表示式为:  $\text{Eu}_{0.02}\text{Sr}_{2-0.02}\text{MgSi}_{1.5}\text{O}_6$ 。按  $x=0.01$ ,  $y=2$ ,  $z=1.5$  计算称取原料, 称取 3.52g  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 292.2g  $\text{SrCO}_3$ , 40.3g  $\text{MgO}$  和 90g  $\text{SiO}_2$ , 将它们混合。将上述原料充分磨混均匀后,置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚中,放入高温炉中;在 1100℃-1400℃温度内和碳或氢气还原条件下,加热 3-5 小时后,取出得到具有单一相白光荧光粉  $\text{Eu}_{0.02}\text{Sr}_{2-0.02}\text{MgSi}_{1.5}\text{O}_6$ 。

实施例 6: 制备  $\text{Eu}_{xy}\text{Sr}_{y-xy}\text{MgSi}_z\text{O}_{2z+y+1}$ , 其中  $x=0.05$ ,  $y=2$ ,  $z=1.5$ , 具体表示式为:  $\text{Eu}_{0.1}\text{Sr}_{2-0.1}\text{MgSi}_{1.5}\text{O}_6$ 。按  $x=0.05$ ,  $y=2$ ,  $z=1.5$  计算称取原料, 称取

17.6g  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 280.44g  $\text{SrCO}_3$ , 40.3g  $\text{MgO}$  和 90g  $\text{SiO}_2$ , 将它们混合。将上述原料充分磨混均匀后, 置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚中, 放入高温炉中; 在  $1100^\circ\text{C}$ - $1400^\circ\text{C}$  温度内和碳或氢气还原条件下, 加热 3-5 小时后, 取出得到具有单一相白光荧光粉:  $\text{Eu}_{0.1}\text{Sr}_{2-0.1}\text{MgSi}_{1.5}\text{O}_6$ 。

实施例 7: 制备  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{y-x}\text{MgSi}_z\text{O}_{2z+y+1}$ , 其中  $x=0.01$ ,  $y=2.8$ ,  $z=1.5$ , 具体表示式为:  $\text{Eu}_{0.028}\text{Sr}_{2.8-0.028}\text{MgSi}_{1.5}\text{O}_{6.8}$ 。按  $x=0.01$ ,  $y=2.8$ ,  $z=1.5$  计算称取原料, 称取 4.928g  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 409.15g  $\text{SrCO}_3$ , 40.3g  $\text{MgO}$  和 90g  $\text{SiO}_2$ , 将它们混合。将上述原料充分磨混均匀后, 置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚中, 放入高温炉中; 在  $1100^\circ\text{C}$ - $1400^\circ\text{C}$  温度内和碳或氢气还原条件下, 加热 3-5 小时后, 取出得到具有单一相白光荧光粉  $\text{Eu}_{0.028}\text{Sr}_{2.8-0.028}\text{MgSi}_{1.5}\text{O}_{6.8}$ 。

实施例 8: 制备  $\text{Eu}_x\text{Sr}_{y-x}\text{MgSi}_z\text{O}_{2z+y+1}$ , 其中  $x=0.05$ ,  $y=2.8$ ,  $z=1.5$ , 具体表示式为:  $\text{Eu}_{0.14}\text{Sr}_{2.8-0.14}\text{MgSi}_{1.5}\text{O}_{6.8}$ 。按  $x=0.05$ ,  $y=2.8$ ,  $z=1.5$  计算称取原料, 称取 24.64g  $\text{Eu}_2\text{O}_3$ , 392.6g  $\text{SrCO}_3$ , 40.3g  $\text{MgO}$  和 90g  $\text{SiO}_2$ , 将它们混合。将上述原料充分磨混均匀后, 置入高纯刚玉坩埚或铂坩埚中, 放入高温炉中; 在  $1100^\circ\text{C}$ - $1400^\circ\text{C}$  温度内和碳或氢气还原条件下, 加热 3-5 小时后, 取出得到具有单一相白光荧光粉  $\text{Eu}_{0.14}\text{Sr}_{2.8-0.14}\text{MgSi}_{1.5}\text{O}_{6.8}$ 。

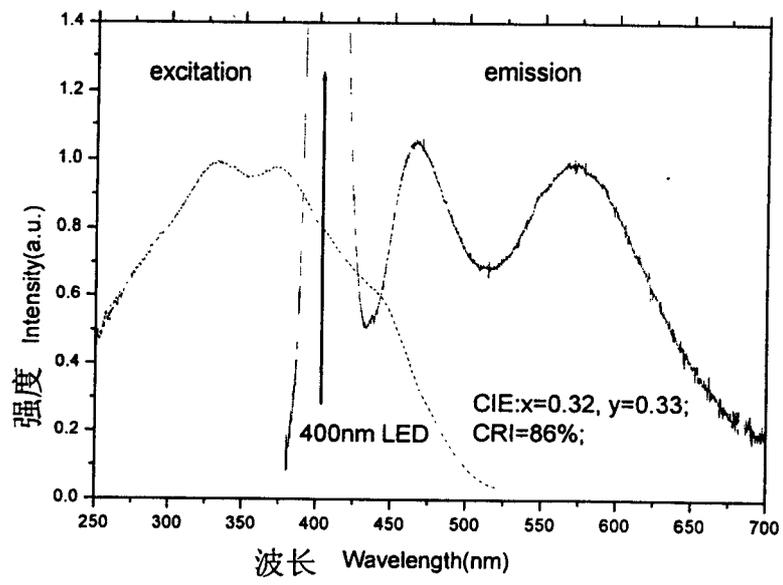


图 1