



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 103087709 A

(43) 申请公布日 2013. 05. 08

(21) 申请号 201310027965. 5

(22) 申请日 2013. 01. 24

(71) 申请人 陕西科技大学

地址 710021 陕西省西安市未央区大学园 1 号

(72) 发明人 宁青菊 乔畅君 李向龙 高丹鹏  
于成龙 史永胜

(74) 专利代理机构 西安通大专利代理有限责任  
公司 61200

代理人 蔡和平

(51) Int. Cl.

C09K 11/59 (2006. 01)

权利要求书1页 说明书3页 附图1页

(54) 发明名称

一种铈离子掺杂硅酸盐蓝色荧光粉及其制备方法

(57) 摘要

一种铈离子掺杂硅酸盐蓝色荧光粉及其制备方法,其化学式为  $Sr_{2-x}MgSi_2O_7 \cdot xCe^{3+}$ , 其中  $x$  为  $0.0001 \leq x \leq 0.3$ ; 制备方法包括以下步骤: 1) 称量含 Sr 的化合物, 含 Mg 的化合物, 含 Si 的化合物, 含 Ce 的化合物, 混合后研磨 30~60min; 2) 将研磨后的混合粉料干燥后继续研磨成粉状; 3) 在还原气氛中高温焙烧 2~48h; 4) 将煅烧后的粉体破碎研磨, 分级, 获得铈离子掺杂硅酸盐蓝色荧光粉; 本发明制备的蓝色荧光粉晶体发育良好, 其发射光谱更宽, 能较好地满足白光 LED 的封装要求, 色度和光度稳定性更好, 原料廉价易得, 制备方法简单易行, 可实现工业化生产。

1. 一种铈离子掺杂硅酸盐蓝色荧光粉,其特征在于;化学式为  $\text{Sr}_{2-x}\text{MgSi}_2\text{O}_7 \cdot x\text{Ce}^{3+}$ , 其中  $x$  为  $0.0001 \leq x \leq 0.3$ 。

2. 一种铈离子掺杂硅酸盐蓝色荧光粉的制备方法,其特征在于,包括以下步骤:

1)按照  $\text{Sr}_{2-x}\text{MgSi}_2\text{O}_7 \cdot x\text{Ce}^{3+}$ , 其中  $x$  为  $0.0001 \leq x \leq 0.3$  中各元素的化学计量比,称量含 Sr 的化合物,含 Mg 的化合物,含 Si 的化合物,含 Ce 的化合物,混合后研磨 30~60min;

2)将研磨后的混合粉料干燥后继续研磨成粉状;

3)将经步骤 2)研磨后的混合粉料置于坩埚中,在还原气氛中高温焙烧 2~48h,焙烧温度为  $1100 \sim 1300^\circ\text{C}$ ;

4)将煅烧后的粉体破碎研磨,分级,获得铈离子掺杂硅酸盐蓝色荧光粉。

3. 根据权利要求 2 所述的一种铈离子掺杂硅酸盐蓝色荧光粉的制备方法,其特征在于:步骤 1)将含 Sr 的化合物,含 Mg 的化合物,含 Si 的化合物,含 Ce 的化合物和硼酸置于玛瑙研钵中,加入酒精混合后研磨 30~60min,所述硼酸与含 Sr 的化合物的摩尔比为  $0.01 \sim 0.1 : 1$ 。

4. 根据权利要求 3 所述的一种铈离子掺杂硅酸盐蓝色荧光粉的制备方法,其特征在于:所述含 Sr 的化合物,含 Mg 的化合物,含 Si 的化合物,含 Ce 的化合物和硼酸均为分析纯。

5. 根据权利要求 2 所述的一种铈离子掺杂硅酸盐蓝色荧光粉的制备方法,其特征在于:所述含 Sr 的化合物为碳酸锶  $\text{SrCO}_3$  或硝酸锶  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  或二者的混合物,含 Mg 的化合物为氧化镁  $\text{MgO}$  或氢氧化镁  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  或二者的混合物,含 Si 的化合物为二氧化硅  $\text{SiO}_2$  或硅酸钠  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  或二者的混合物,含 Ce 的化合物为氧化铈  $\text{CeO}_2$  或硝酸铈  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  或二者的混合物。

6. 根据权利要求 2 所述的一种铈离子掺杂硅酸盐蓝色荧光粉的制备方法,其特征在于:所述的还原气氛由活性炭或氢气与氮气的混合气体提供。

## 一种铈离子掺杂硅酸盐蓝色荧光粉及其制备方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及发光材料,特别涉及一种铈离子掺杂硅酸盐蓝色荧光粉及其制备方法。

### 背景技术

[0002] 白光 LED (White Light Emitting Diodes, WLED) 作为一种新型的固体光源,以其节能、绿色环保、寿命长且体积小等诸多优点,在照明和显示领域有着巨大的应用前景。目前,利用 LED 技术实现白光的方式有 3 种:(1)蓝光芯片激发黄色荧光粉发出的黄光与剩余的蓝光复合成白光;(2)利用近紫外 LED 芯片激发红、绿、蓝三基色荧光粉并有机结合组成白光;(3)通过红光芯片、绿光芯片和蓝光芯片一起组装实现白光。目前,第一种形式是合成白光的主流形式,但基于蓝光 LED 的光转换材料的吸收峰要求在 420 ~ 470nm,能满足这一要求的荧光材料非常少。由于黄色荧光粉缺少红光成分,显色指数低,而且器件的发光颜色随驱动电压和荧光粉涂层厚度的变化而变化,色彩还原性差。为解决上述问题,采用近紫外光 InGaN 管芯激发三基色荧光粉实现白光 LED 是一种较好的替代方案。这种方式得到的白光 LED,它芯片的激发能量比蓝光芯片的更高,因此可提高荧光粉激发效率。由于近紫外光对肉眼不可见,这类白光 LED 的颜色只由荧光粉决定。三基色荧光粉白光 LED 与 InGaN 蓝光 LED 芯片黄色 YAG 荧光粉转换型相比,色度和光度方面的稳定性更好,其荧光粉的发射光谱更宽、更接近自然白光的光谱,显色指数高,色坐标受到影响较小。

[0003] 目前,近紫外 LED 蓝色荧光粉主要是 BaMgAl<sub>10</sub>O<sub>17</sub>:Eu<sup>2+</sup> (BAM),但是 BAM 在 400nm 处的吸收很弱,不能很好地与 InGaN 芯片匹配,而且合成温度较高,在 1300°C 的合成温度下荧光粉易结块,因此有必要开发一种新型的近紫外光激发的蓝色荧光粉来替代目前商用的 BAM。Ce<sup>3+</sup> 是一种重要的激活剂,具有 4f<sup>1</sup>5d<sup>0</sup> 电子组态,其 4f<sup>1</sup> 电子可以激发到能量较低的 5d 态。可以在很宽的光谱范围内实现发光。相对于其它基质的荧光粉,硅酸盐体系荧光粉具有原料价廉易得,化学稳定性和热稳定性较高,光转化率高,结晶性能及透光性能优异,具有宽谱激发带,发射光谱连续可调等一系列优点。因此,稀土离子激活的硅酸盐基荧光粉被视为一种很有前途的发光材料。

### 发明内容

[0004] 本发明的目的在于提供一种铈离子掺杂硅酸盐蓝色荧光粉及其制备方法,荧光粉发射光谱更宽、更接近自然白光的光谱,色度和光度稳定性更好,成本低廉,制备工艺简单,结晶性能好。

[0005] 为实现上述目的本发明采用以下技术方案:

[0006] 一种铈离子掺杂硅酸盐蓝色荧光粉,化学式为 Sr<sub>2-x</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:xCe<sup>3+</sup>, 其中 x 为 0.0001 ≤ x ≤ 0.3。

[0007] 一种铈离子掺杂硅酸盐蓝色荧光粉的制备方法,包括以下步骤:

[0008] 1) 按照 Sr<sub>2-x</sub>MgSi<sub>2</sub>O<sub>7</sub>:xCe<sup>3+</sup>, 其中 x 为 0.0001 ≤ x ≤ 0.3 中各元素的化学计

量比,称量含 Sr 的化合物,含 Mg 的化合物,含 Si 的化合物,含 Ce 的化合物,混合后研磨 30~60min;

[0009] 2) 将研磨后的混合粉料干燥后继续研磨成粉状;

[0010] 3) 将经步骤 2) 研磨后的混合粉料置于坩锅中,在还原气氛中高温焙烧 2~48h,焙烧温度为 1100~1300°C;

[0011] 4) 将煅烧后的粉体破碎研磨,分级,获得铈离子掺杂硅酸盐蓝色荧光粉。

[0012] 步骤 1) 将含 Sr 的化合物,含 Mg 的化合物,含 Si 的化合物,含 Ce 的化合物和硼酸置于玛瑙研钵中,加入酒精混合后研磨 30~60min,所述硼酸与含 Sr 的化合物的摩尔比为 0.01~0.1:1。

[0013] 所述含 Sr 的化合物,含 Mg 的化合物,含 Si 的化合物,含 Ce 的化合物和硼酸均为分析纯。

[0014] 所述含 Sr 的化合物为碳酸锶  $\text{SrCO}_3$  或硝酸锶  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  或二者的混合物,含 Mg 的化合物为氧化镁  $\text{MgO}$  或氢氧化镁  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  或二者的混合物,含 Si 的化合物为二氧化硅  $\text{SiO}_2$  或硅酸钠  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  或二者的混合物,含 Ce 的化合物为氧化铈  $\text{CeO}_2$  或硝酸铈  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  或二者的混合物。

[0015] 所述的还原气氛由活性炭或氢气与氮气的混合气体提供。

[0016] 本发明具有以下有益效果:

[0017] 1) 本发明制备的  $\text{Sr}_{2-x}\text{MgSi}_2\text{O}_7 : x\text{Ce}^{3+}$  蓝色荧光粉晶体发育良好,在紫外/近紫外光(320~410nm)的激发下发射很强的蓝光,其发射峰位于 380~480nm 发射光谱更宽,荧光光谱半高宽为 45~75nm,能较好地满足白光 LED 的封装要求,色度和光度稳定性更好。

[0018] 2) 本发明制备的  $\text{Sr}_{2-x}\text{MgSi}_2\text{O}_7 : x\text{Ce}^{3+}$  蓝色荧光粉原料廉价易得,制备方法简单易行,可实现工业化生产。

#### 附图说明

[0019] 图 1 本发明制备的  $\text{Sr}_{2-x}\text{MgSi}_2\text{O}_7 : x\text{Ce}^{3+}$  蓝色荧光粉的 XRD 图。

[0020] 图 2 本发明制备的  $\text{Sr}_{2-x}\text{MgSi}_2\text{O}_7 : x\text{Ce}^{3+}$  蓝色荧光粉的发射光谱图。

#### 具体实施方式

[0021] 以下结合具体实施实例对本发明作进一步说明:

[0022] 实施例 1:

[0023] 按照  $\text{Sr}_{1.9999}\text{MgSi}_2\text{O}_7 : 0.0001\text{Ce}^{3+}$  中各元素的化学计量比,精确称量分析纯的  $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$  和  $\text{H}_3\text{BO}_3$  置于玛瑙研钵中,加少量酒精研磨 30~60min,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  与  $\text{SrCO}_3$  的摩尔比为 0.03:1,在 60~120°C 温度下烘干后继续研磨 10min,然后置于坩锅中 1100°C 保温 48h,等待温度降到室温后取出产品破碎,研磨,分级,即可得到要制备的蓝色荧光粉。

[0024] 实施例 2:

[0025] 按照  $\text{Sr}_{1.99}\text{MgSi}_2\text{O}_7 : 0.01\text{Ce}^{3+}$  中各元素的化学计量比,精确称量分析纯的  $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$  和  $\text{H}_3\text{BO}_3$  置于玛瑙研钵中,加少量酒精研磨 30~60min,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  与  $\text{SrCO}_3$  的摩尔比为 0.01:1,在 60~120°C 温度下烘干后继续研磨 10min,然后置于坩锅中 1200°C 保温 24h,等待温度降到室温后取出产品破碎,研磨,分级,即可得到要制备的蓝色荧光粉。

[0026] 实施例 3 :

[0027] 按照  $\text{Sr}_{1.97}\text{MgSi}_2\text{O}_7 : 0.03\text{Ce}^{3+}$  中各元素的化学计量比, 精确称量分析纯的  $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$  和  $\text{H}_3\text{BO}_3$  置于玛瑙研钵中, 加少量酒精研磨 30~60min,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  与  $\text{SrCO}_3$  的摩尔比为 0.05:1, 在 60~120℃ 温度下烘干后继续研磨 10min, 然后置于坩锅中 1250℃ 保温 12h, 等待温度降到室温后取出产品破碎, 研磨, 分级, 即可得到要制备的蓝色荧光粉。

[0028] 实施例 4 :

[0029] 按照  $\text{Sr}_{1.999}\text{MgSi}_2\text{O}_7 : 0.0001\text{Ce}^{3+}$  中各元素的化学计量比, 精确称量分析纯的  $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$  和  $\text{H}_3\text{BO}_3$  置于玛瑙研钵中, 加少量酒精研磨 30~60min,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  与  $\text{SrCO}_3$  的摩尔比为 0.08:1, 在 60~120℃ 温度下烘干后继续研磨 10min, 然后置于坩锅中 1250℃ 保温 30h, 等待温度降到室温后取出产品破碎, 研磨, 分级, 即可得到要制备的蓝色荧光粉。

[0030] 实施例 5 :

[0031] 按照  $\text{Sr}_{1.7}\text{MgSi}_2\text{O}_7 : 0.3\text{Ce}^{3+}$  中各元素的化学计量比, 精确称量分析纯的  $\text{SrCO}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{CeO}_2$  和  $\text{H}_3\text{BO}_3$  置于玛瑙研钵中, 加少量酒精研磨 30~60min,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  与  $\text{SrCO}_3$  的摩尔比为 0.1:1, 在 60~120℃ 温度下烘干后继续研磨 10min, 然后置于坩锅中 1300℃ 保温 10h, 等待温度降到室温后取出产品破碎, 研磨, 分级, 即可得到要制备的蓝色荧光粉。

[0032] 实施例 6 : 按照  $\text{Sr}_{1.7}\text{MgSi}_2\text{O}_7 : 0.2\text{Ce}^{3+}$  中各元素的化学计量比, 精确称量分析纯的  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ 、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  和  $\text{H}_3\text{BO}_3$  置于玛瑙研钵中, 加少量酒精研磨 30~60min,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  与  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  的摩尔比为 0.1:1, 在 60~120℃ 温度下烘干后继续研磨 10min, 然后置于坩锅中 1300℃ 保温 2h, 等待温度降到室温后取出产品破碎, 研磨, 分级, 即可得到要制备的蓝色荧光粉。

[0033] 实施例 7 : 按照  $\text{Sr}_{1.7}\text{MgSi}_2\text{O}_7 : 0.02\text{Ce}^{3+}$  中各元素的化学计量比, 精确称量分析纯的  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{SrCO}_3$  的混合物、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  和  $\text{MgO}$  的混合物、 $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  和  $\text{SiO}_2$  的混合物、 $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$  和  $\text{CeO}_2$  的混合物, 与  $\text{H}_3\text{BO}_3$  置于玛瑙研钵中, 加少量酒精研磨 30~60min,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  与  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$  和  $\text{SrCO}_3$  混合物的摩尔比为 0.1:1, 在 60~120℃ 温度下烘干后继续研磨 10min, 然后置于坩锅中 1200℃ 保温 2h, 等待温度降到室温后取出产品破碎, 研磨, 分级, 即可得到要制备的蓝色荧光粉。

[0034] 参考图 1 和图 2, 由图 1 可看出本发明制备的  $\text{Sr}_{2-x}\text{MgSi}_2\text{O}_7 : x\text{Ce}^{3+}$  蓝色荧光粉结晶性能好, 相纯度高。由图 2 可看出本发明制备的  $\text{Sr}_{2-x}\text{MgSi}_2\text{O}_7 : x\text{Ce}^{3+}$  蓝色荧光粉其发射峰位于 380~480nm 发射光谱更宽, 能较好地满足白光 LED 的封装要求。

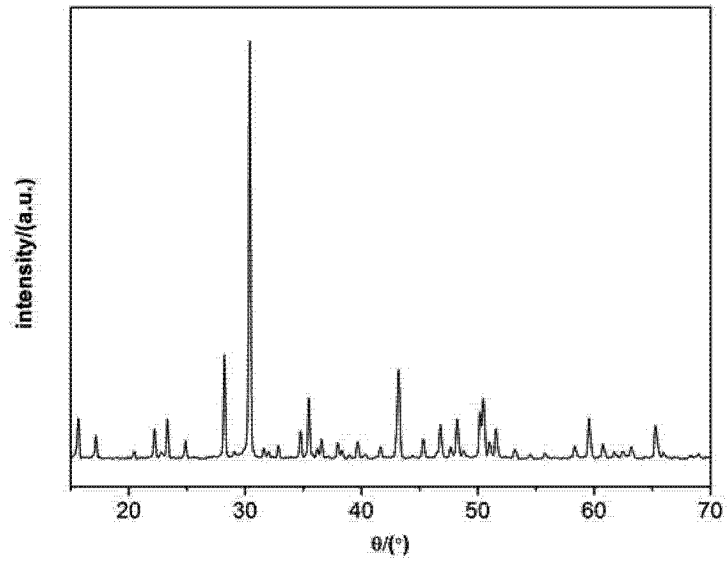


图 1

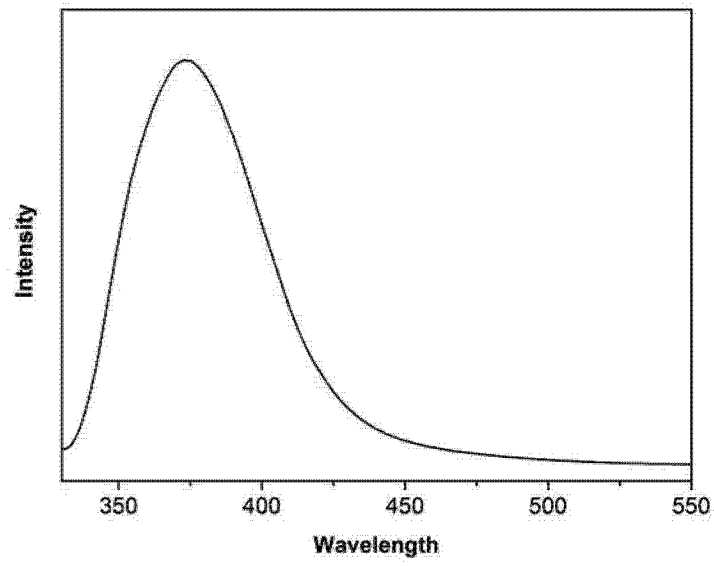


图 2